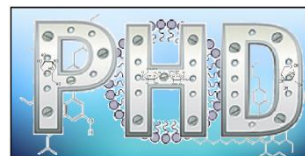




Universidad de Carabobo  
Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología  
Departamento de Química  
Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados  
Trabajo Especial de Grado



## EVALUACIÓN DE LOS ASFALTENOS MODIFICADOS CON EL BENZOATO DE COBALTO

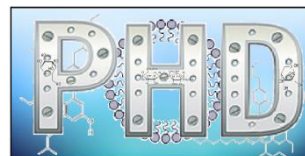
**Tutor:** Dr. Henry Labrador

**Autor:**  
Br. Daniel A. Pacheco M.  
C.I.: 20030320

Bárbula, Julio de 2016



Universidad de Carabobo  
Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología  
Departamento de Química  
Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados  
Trabajo Especial de Grado



## EVALUACIÓN DE LOS ASFALTENOS MODIFICADOS CON EL BENZOATO DE COBALTO

*Trabajo Especial de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
Licenciado en Química*

**Tutor:** Dr. Henry Labrador

**Autor:**  
Br. Daniel A. Pacheco M.  
C.I.: 20030320

Bárbula, Julio de 2016

*«Con sabiduría,  
paciencia, empeño y  
cariño... a mi tía  
Emma y a mi abuela  
Justina se lo  
dedico...»*

## AGRADECIMIENTOS

Principalmente debo agradecer a esa entidad divina que está con nosotros cada día, que nos guía hasta nuestro destino, ayudándonos a darle forma a nuestro camino, piedra por piedra, haciendo que nos esforcemos y ganemos cada cosa que nos apasiona.

A todo el profesorado de la FACyT, debo quitarme el sombrero por ser tan maravillosas personas y profesionales, de la mejor calidad que hay en el país. Agradecido totalmente con mi tutor **Henry Labrador**, por ser mi primer profesor al comenzar la carrera y el último, enseñándome a amar la ciencia; de como la humildad, la pasión por lo que se hace, la fe y el poder de voluntad, marcan la diferencia entre un profesional y un excelente profesional. Es mi profesor y mi amigo, el cual tengo el honor de conocer y admiro enormemente, esperando seguir aprendiendo mucho más de él y continuar investigando codo a codo.

Al profesor **José Jiménez**, eternamente agradecido por entregarme esa “caja de herramientas” que es la química analítica, una gran persona y profesional, agradecer su asesoría durante toda la carrera, en especial en mi tesis. Siendo él, la persona que me mostro que a través del debate se pueden llegar a muchas ideas nuevas, nutriendo aún más los conocimientos, analizando cada problema con sumo detalle, y que cada investigación siempre te dejara esas ganas de *realizar un ensayo más...*

A los profesores **Jorge Briceño, María Gabriela Sánchez y Juan Carlos Pereira**, agradecerles por brindarme ese apoyo, de disponer de su tiempo y conocimientos para la elaboración de este trabajo, dándome ideas y tips cruciales para ciertos aspectos de esta investigación. Así como **Gabriel Cordero y Víctor Pérez**, con su disponibilidad y ayuda incondicional para el manejo de herramientas esenciales para el desarrollo de este trabajo, totalmente agradecido, porque cada una de esas herramientas formaron parte indispensable de este bonito trabajo.

A todo el profesorado que me ayudo a formarme como profesional dentro de la FACyT, donde cada uno apporto ideas y pensamientos, que forma parte de mi criterio como persona y como científico, le doy las gracias a todos, especialmente a: **Ronald Blanco, Nancy Salinas, Elizabeth Perozo, Miguel Ángel Luis, Carlos Linares, Daniel Arias, David Vega, José Guaregua, Carolina Corao, Carlota Villegas** y mi amigo **Arnaldo Armado**.

Agradecer a todo el personal técnico por su esmero, profesionalismo y pedagogía, fue de mucha ayuda; destacando a **Dioleidy** y **Beatriz**, brindando sus conocimientos y gran amistad, siendo mujeres fuertes a las cuales les tengo un enorme aprecio. Con especial agradecimientos a **Lesbia**, que sin su ayuda y disponibilidad, no se hubiese logrado conseguir piezas claves para llevar a cabo este proyecto, una mujer inteligente y muy especial para mí, que tiene un enorme corazón.

A **Mónica Marinez** de Colgate-Palmolive C.A., **Duala Puentes** de Intevp, a las profesoras **Beatriz** del grupo PHD y **Victoria** del laboratorio de Catálisis y organometálica, por su colaboración, paciencia y disposición, necesaria para elaborar parte de este trabajo, de verdad muchas gracias.

Mis amigos/colegas/hermanos, les doy las gracias a cada uno de ustedes: **Alice Muñoz, Saira Pineda, Jeniree Negrín, Mely García, Miguel Díaz, Carmen Velásquez, María Fernández, Rudy Roxana, Andrea Castillo, Nairat Duque, Feriannys Rivas, Grysette Daher, Carlos Alvizu, Fredderick Castellanos, Sergio Castellano, María Soteldo, Sandy Devis, Gregory y Armando Perez, Samuel, José Alayón y Wendy Bolaños**, que no solo me brindaron su apoyo, sus conocimientos, sino también consejos, enseñanzas y buenos momentos durante todo este trayecto. Especialmente debo agradecerles a mi estimada **Sacha Ordaz, Lisamdys Salamanca, Ángela Sequera** y mi gran amiga **Claudia Cardozo**, donde juntos nos hicimos compañía en ese último trecho entre materias complicadas y la elaboración de esta tesis, superando exitosamente esos obstáculos indispensables para llegar a este punto.

Muchísimas gracias **Sennia Alessandra**, con tu gran apoyo, cariño y amor del verdadero, me hiciste sentir seguro e inspirado, con tus palabras y tu presencia, llenándome de tranquila con cada muestra de afecto.

Por último, darle las gracias a toda mi familia, especialmente a mi hermana **Katherine**, a mi hermano **Arnold**, a mi primo/hermano **José Daniel**; sobre todo a mis padres, **Arnaldo** y **Mariela**, ellos han sido desde que nací mi más grande apoyo en todo aquello que me he propuesto, sin ellos no sería la persona que soy hoy en día, todos los valores que me inculcaron los aplico día a día tanto en mi vida personal como en mi vida profesional, este trabajo es mi regalo para ustedes, ustedes son mi más grande ejemplo, y me llena de orgullo y alegría poder decirles a cada uno MAMÁ y PAPÁ, los amo, muchas gracias... TOTALES.



Universidad de Carabobo  
Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología  
Departamento de Química  
Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados  
Trabajo Especial de Grado



## EVALUACIÓN DE LOS ASFALTENOS MODIFICADOS CON EL BENZOATO DE COBALTO

**Autor:** Br. Daniel A. Pacheco M.

**Tutor:** Dr. Henry Labrador

### RESUMEN

Los asfaltenos de los crudos Guafita y Ayacucho fueron modificados con la inserción de cobalto, a través de la reacción del benzoato de cobalto y los asfaltenos en THF. En los resultados de FTIR se denotaron cambios estructurales en los asfaltenos, producto de la modificación con el benzoato de cobalto. En el análisis de la composición elemental, se observan variaciones de la relación H/C y el aumento del porcentaje de oxígeno, reportando una mayor presencia de Co en los asfaltenos pertenecientes a Guafita, reiterándolo a través del uso de espectroscopia de absorción atómica. Con la medición de la conductancia se determinó que el benzoato de cobalto se insertó en la matriz asfáltica y no quedó adsorbido. Comprobándose a través de los RMN- $^1\text{H}$ , la disminución de protones aromáticos en los asfaltenos con benzoato de Co, producto de la inserción del mismo en la zona aromática.

### ABSTRACT

Asphaltenes from Guafita and Ayacucho were modified with cobalt insertion through the reaction of cobalt benzoate and asphaltenes in THF. With the results of FTIR, structural changes were denoted in asphaltenes, product of modification with cobalt benzoate. In the analysis of the elemental composition, variations of the H/C ratio were observed and an increase of the percentage of oxygen, reporting a greater presence of Co in the asphaltenes belonging to Guafita, reiterating that fact through the use of atomic absorption spectroscopy. By measuring the conductance it was determined that the cobalt benzoate was inserted into the matrix and did not keep asphaltene molecules adsorbed. Showing through the  $^1\text{H}$ -NMR, the decrease of the aromatic protons in modified asphaltenes, product of the insertion of cobalt benzoate into the aromatic region.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN .....	V
ABSTRACT .....	V
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I.....	3
1.1 Planteamiento del problema.....	3
1.2 Justificación .....	5
1.3 Objetivos .....	6
1.4.1 Objetivo General .....	6
1.4.2 Objetivos específicos.....	6
CAPÍTULO II.....	7
MARCO TEÓRICO .....	7
2.1 Antecedentes .....	7
2.2 Definiciones conceptuales .....	10
2.2.1 El petróleo (crudo) .....	10
2.2.2 Clasificación de los tipos de crudo.....	11
2.2.3 Los Asfaltenos.....	11
2.2.4 Las petroporfirinas .....	13
2.2.5 Resinas .....	14
2.2.6 Mecanismos de deposición de los asfaltenos .....	14
2.2.7 Parámetro de solubilidad de Hildebrand. ....	16
2.2.8 El cobalto.....	17
CAPÍTULO III .....	18
MATERIALES Y MÉTODOS.....	18
3.1 Materiales.....	18
3.2 Marco metodológico .....	18

3.2.1 Extracción de los asfaltenos .....	18
3.2.2 Obtención del benzoato de cobalto .....	20
3.2.3 Adición del benzoato de cobalto a los asfaltenos.....	21
3.2.5 Punto de descomposición térmica .....	22
3.2.6 Punto de fusión.....	22
3.2.7 Análisis de RMN- <sup>1</sup> H .....	23
3.2.8 Análisis elemental (AE), para: azufre (S), carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y oxígeno (O).....	23
3.2.9 Umbral de floculación (UF) .....	23
3.2.10 Cuantificación de cobalto por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) .....	24
CAPÍTULO IV .....	27
ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	27
4.1 Extracción de los asfaltenos.....	27
4.2 Síntesis del benzoato de cobalto y caracterización .....	27
4.3 Adición del benzoato de Co a los asfaltenos. ....	31
4.3.1 Análisis de composición elemental de los asfaltenos.....	32
4.3.2 Cuantificación del Co a través de la EAA.....	34
4.3.3 Cambios en los asfaltenos .....	35
CAPÍTULO V .....	58
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	58
5.1 Conclusiones .....	58
5.2 Recomendaciones .....	59
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	60
APÉNDICE .....	65



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Extensión geográfica de la FPO y sus divisiones. Adicionalmente la visión global de las reservas de hidrocarburos <sup>1</sup> .....	1
<b>Figura 2.</b> Moléculas de algunos asfaltenos, de acuerdo al modelo de Yen-Mullins <sup>9</sup> ....	12
<b>Figura 3.</b> Porfirina octaetil níquel <sup>11</sup> y VOTPP <sup>12</sup> .....	13
<b>Figura 4.</b> Descripción de las resinas <sup>13</sup> .....	14
<b>Figura 5.</b> Comportamiento de los asfaltenos a causa de un cambio físico-químico <sup>13</sup> ..	15
<b>Figura 6.</b> Asfaltenos precipitados en tuberías <sup>8</sup> .....	15
<b>Figura 7.</b> Metodología de extracción de los asfaltenos del petróleo.....	19
<b>Figura 8.</b> Procedimiento de obtención del benzoato de cobalto. ....	20
<b>Figura 9.</b> Esquema de la adición del benzoato de cobalto a los asfaltenos. ....	21
<b>Figura 10.</b> Esquema del procedimiento para realizar la prueba UF a los asfaltenos. .	24
<b>Figura 11.</b> Reacción para la formación del benzoato de cobalto (II). ....	27
<b>Figura 12.</b> Benzoato de cobalto (II) sintetizado. ....	28
<b>Figura 13.</b> Espectros FTIR del benzoato de cobalto (II) tetrahidratado y benzoato de sodio. ....	30
<b>Figura 14.</b> Reacción propuesta de los asfaltenos (Asf) con el benzoato de cobalto (II) tetrahidratado.....	31
<b>Figura 15.</b> Algunas estructuras de resonancia para una forma de asfalteno hipotética. ....	36
<b>Figura 16.</b> Modelos coloidales para los asfaltenos; Asfs, Asfs-THF y Asfs-THF-benzCo. ....	37
<b>Figura 17.</b> Espectro FTIR del THF. ....	39
<b>Figura 18.</b> Reacción del THF con oxígeno molecular <sup>33</sup> .....	40
<b>Figura 19.</b> Espectros FTIR de los asfaltenos Asfs de los crudos Ayacucho y Guafita. .	41
<b>Figura 20.</b> Espectros FTIR superpuestos para los asfaltenos Asfs y Asfs-THF de los crudos Ayacucho y Guafita .....	42
<b>Figura 21.</b> Espectros FTIR para los asfaltenos Asfs y Asfs-THF del crudo Ayacucho. ....	44
<b>Figura 22.</b> Espectros FTIR para los asfaltenos Asfs y Asfs-THF del crudo Guafita. ...	44
<b>Figura 23.</b> Espectros FTIR superpuestos para los asfaltenos: Asfs y Asfs-THF; Asfs-THF y Asfs-THF-benzCo, del crudo Ayacucho.....	45
<b>Figura 24.</b> Espectros FTIR superpuestos para los asfaltenos: Asfs y Asfs-THF; Asfs-THF y Asfs-THF-benzCo, del crudo Guafita.. ....	46

<b>Figura 25.</b> Modos vibracionales sensibles a la interacción metal-fenil <sup>24</sup> .....	47
<b>Figura 26.</b> Espectros infrarrojos de complejos hexaminicos: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , y $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ <sup>24</sup> .....	48
<b>Figura 27.</b> Espectro FTIR de asfaltenos Asfs-THF-benzCo de los crudos Ayacucho y Guafita.....	49
<b>Figura 28.</b> Espectro RMN- <sup>1</sup> H de los asfaltenos Asfs de los crudos Guafita y Ayacucho... .....	52
<b>Figura 29.</b> Espectros RMN- <sup>1</sup> H de los asfaltenos Asfs-THF de los crudos Guafita y Ayacucho. ....	54
<b>Figura 30.</b> Simulación del espectro RMN- <sup>1</sup> H para el THF-HPO <sup>39</sup> .....	55
<b>Figura 31.</b> Espectros RMN- <sup>1</sup> H de los asfaltenos Asfs-THF-benzCo de los crudos Guafita y Ayacucho. ....	56
<b>Figura 1A.</b> Curva de calibración del Co.....	67
<b>Figura 2A.</b> Porcentaje de ácido sulfúrico agregado vs absorbancia <sup>27</sup> .....	68
<b>Figura 3A.</b> Grafico del parámetro de solubilidad de varios solventes vs. Sus volúmenes molares. Curvas calculadas para cuatro valores diferentes de $\delta_A$ calculado en función del volumen molar del solvente <sup>31</sup> . ....	71

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Algunos de los principales crudos venezolanos de tipo mediano, pesado y extrapesados <sup>1</sup> .....	2
<b>Tabla 2:</b> Actividades afectadas y problemas de la industria petrolera a causa de los asfaltenos.....	3
<b>Tabla 3:</b> Comparación entre los tipos de petróleo existente en Venezuela, con respecto a sus densidades, la escala API y una breve descripción <sup>5</sup> .....	10
<b>Tabla 4:</b> Composición elemental de varios asfaltenos de crudos venezolanos..	13
<b>Tabla 5:</b> Prueba cualitativa de solubilidad del benzoato de cobalto.....	29
<b>Tabla 6:</b> Apariencia física de los asfaltenos obtenidos de los crudos Guafita y Ayacucho .....	32
<b>Tabla 7:</b> Composición elemental de los asfaltenos obtenidos. ....	32
<b>Tabla 8:</b> Concentraciones de Co en los asfaltenos en mg/kg. ....	34
<b>Tabla 9:</b> Conductancia generada por el benzoato de Co sintetizado, y en los asfaltenos Asfs, Asfs-THF y Asfs-THF-benzCo, correspondientes a los crudos Guafita y Ayacucho. ....	35
<b>Tabla 10:</b> UF para los asfaltenos evaluados. ....	38
<b>Tabla 11:</b> Cuantificación de las áreas representadas por los RMN- <sup>1</sup> H de los asfaltenos pertenecientes a los crudos Guafita y Ayacucho.....	51
<b>Tabla 12:</b> Temperaturas de descomposición térmica de los asfaltenos obtenidos. ....	57
<b>Tabla 1A:</b> Extracción de los asfaltenos de los crudos Guafita y Ayacucho .....	65
<b>Tabla 2A:</b> Precursores y productos para la síntesis del benzoato de Co .....	65
<b>Tabla 3A:</b> Adición del benzoato de cobalto (II) tetrahidratado a los asfaltenos Guafita y Ayacucho.....	66
<b>Tabla 4A:</b> Cobalto presente en los asfaltenos Asfs y Asfs-THF-benzCo de los crudos Guafita y Ayacucho .....	67

## INTRODUCCIÓN

Hoy en día en Venezuela y otras partes del mundo, la extracción (y posterior exportación) de petróleo es de alta importancia para el sustento económico de cada país, en el caso para Venezuela, es altamente dependiente del mismo, obligándose a llevar un mejor estudio y manejo del crudo para su mayor aprovechamiento.

Venezuela presenta una de las fuentes de reservas de hidrocarburos líquidos más grandes del mundo, ubicada en la Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez Frías<sup>1</sup> (FPO). La FPO, cuenta con una extensión de 55,314 km<sup>2</sup> y un área de explotación actual de 11,593 km<sup>2</sup>, ubicada al sur de los estados Guárico, Anzoátegui y Monagas. Este grande reservorio petrolero fue dividido en cuatro grandes áreas, siendo estas de oeste a este: Boyacá, Ayacucho, Carabobo y Junín, y a su vez segmentado en 29 bloques de 500 km<sup>2</sup> cada uno aproximadamente. Los tipos de crudos que se encuentra en esa extensión, son pesados (CP) y extrapesados<sup>1</sup> (XP); ver *Figura 1*.



*Figura 1. Extensión geográfica de la FPO y sus divisiones. Adicionalmente la visión global de las reservas de hidrocarburos<sup>1</sup>.*

Estos crudos, son de los más complicados de tratar, debido a sus dificultades de extracción, transporte, fraccionamiento, destilación, almacenamiento; además del alto contenido de residuos que genera después de procesarlo por completo. Esto tiene como consecuencia generar altos costos durante todo el proceso, de principio a fin, además de generar altas cantidades de coque en los procesos de mejoramientos de estos crudos<sup>2</sup>.

Entre las fracciones que constituyen al petróleo, están los asfaltenos; donde esa fracción, son quienes hacen tan complicado el tratamiento de estos tipos de crudos, también causantes de la formación de coque, alta viscosidad y formación de emulsiones con agua.

Algunos de los yacimientos petroleros venezolanos que tienen problemas con los asfaltenos (medianos, CP y XP), están reportados en la **Tabla 1**.

**Tabla 1:** Algunos de los principales crudos venezolanos de tipo mediano, pesado y extrapesados<sup>1</sup>.

Crudo	Nombre	Ubicación geográfica
<b>Mediano</b>	Guafita	Apure
	Lagotreco	Lago de Maracaibo-Zulia
	Furrial	Monagas
<b>Pesado</b>	BCF-17	La Salina-Zulia
	Boscán	Campo Boscán-Zulia
	Merey	San Tome-Anzoátegui
<b>Extrapesado</b>	Carabobo	Al sur de los estados Guárico, Anzoátegui y Monagas
	Junín	
	Ayacucho	

Cada uno de esos tipos de crudos mostrados en la **Tabla 1**, tienen distintas concentraciones de asfaltenos presentes, aun así significativas para desarrollar inconvenientes durante todo su procesamiento.

# CAPÍTULO I

## 1.1 Planteamiento del problema

Con cada tipo de yacimiento petrolero pueden presentarse distintos tipos de problemas de acuerdo al tipo de crudo a extraer. La presencia de los asfaltenos en el crudo, genera problemas durante la producción, la refinación, el almacenamiento y el transporte, así como lo muestra la **Tabla 2**.

**Tabla 2:** Actividades afectadas y problemas de la industria petrolera a causa de los asfaltenos.

Actividad	Problemas
Producción	Floculación y emulsiones de agua en crudo.
Refinación	Formación de coque, deterioro de las superficies activas de los catalizadores.
Almacén	Sedimentación en tanques y tanqueros, y emulsiones de agua en el crudo.
Transporte	Sedimentación progresiva de flóculos, los cuales obstruyen tuberías de transporte de crudos y gases. También emulsiones de agua en el crudo.

Todo esto a su vez genera altos costos para la industria petrolera, como ocurriría en el caso de una tubería obstruida al momento de la extracción del crudo, donde los pasos a seguir podrían ser: intentar remover la obstrucción por vía química o mecánica, la otra opción sería cortar la tubería y reemplazarla; cada una de esas metodologías tiene su costo en materiales, además de tiempo para aplicarlas, tiempo el cual interviene en la producción operacional de la empresa. Este es tan solo uno de los múltiples ejemplos de posibles problemas que pueden generar los asfaltenos presentes en el petróleo. Por todo esto ha sido el objetivo de estudio por muchos investigadores.

De acuerdo a las investigaciones actuales, los factores que causan su floculación, son: cambios de temperatura, caídas de presión, cambios en la composición (bien sea por adición o remoción de alguna sustancia del mismo) y por último, interacción con las arcillas presentes en el yacimiento.

Con cada estudio realizado, se busca tener mayor conocimiento de los mismos, para el mejoramiento del proceso de tratamiento de los crudos que contenga asfaltenos, bien sea tratando dicho líquido de forma de no perturbar a los asfaltenos, tan solo aprovechando la fracción de alto interés económico; o aprovechar los asfaltenos y transformarlos en compuesto de valor monetario. Todo con el fin de generar cada vez menos gastos, menor contaminación y mayor aprovechamiento de los mismos.

## 1.2 Justificación

En Venezuela la mayoría de las reservas de petróleo, actualmente, son de CP y XP, seguido del mediano; agotándose ya casi en su totalidad los de tipo liviano y condensados, los cuales sus porcentajes de asfaltenos están entre el 1 % al 0% m/m. Es por eso, que un mejor aprovechamiento de estos tipos de crudos tan complicados, es de alta importancia para la economía del país.

Entre los métodos modernos de tratamiento, utilizados para los crudos que presentan problemas con los asfaltenos (utilizados por países norteamericanos), está la utilización de catalizadores que se añaden directamente al yacimiento, teniendo contacto con el crudo *in situ*, con el motivo del mejoramiento del crudo y facilitar su extracción. Con la ayuda de esos catalizadores, se busca transformar una buena fracción o toda la fracción porcentual representada por asfaltenos en el crudo, en aromáticos y/o saturados.

Actualmente el catalizador usado para este tipo de proceso de mejoramiento, es uno a base Fe y Mo. Los metales del grupo VIIIB (Co, Fe, Ni y Ru) son utilizados como promotores en los catalizadores, ya que se ha determinado que la presencia de estos metales en pequeñas proporciones junto con el molibdeno, vanadio y tungsteno, producen catalizadores con actividad mayor que aquellas que contienen solamente uno de estos metales.

En este trabajo de investigación, el estudio se hará a partir de cobalto (Co) en su forma de benzoato. El Co posee características parecidas al hierro (Fe) como su ferromagnetismo y en ciertos estados de oxidación pueden ser iguales isoeléctricamente. Entre sus diferencias esta, la característica anfótera del Co, los estados de oxidación correspondientes de cada uno, sus estructuras cristalinas (Co es hexagonal y Fe es cubica centrada en las caras), el Co tiene poca resistencia química aunque es más estable que el Fe, ya que se mantiene estable en aire y agua (siempre que no se encuentren otros elementos corrosivos en dichos medios); entre muchas otras desigualdades y similitudes entre esos metales.

Ahora se busca evaluar los asfaltenos modificados con el benzoato de Co, dando pie a una continuación de la investigación, para la creación de catalizadores a base del mismo, buscando la mejora del proceso de extracción y aprovechamiento de estos crudos con problemáticas generadas por los asfaltenos.



## **1.3 Objetivos**

### **1.4.1 Objetivo General:**

Evaluación de los asfaltenos modificados con el benzoato de cobalto.

### **1.4.2 Objetivos específicos:**

- Extraer los asfaltenos de los crudos Guafita y Ayacucho.
- Adicionar el benzoato de cobalto a los asfaltenos, por medio de un reflujo.
- Aplicar técnicas espectroscópicas a los asfaltenos, antes y después de la reacción con benzoato de cobalto.
- Evaluar la estabilidad de los asfaltenos en una mezcla de heptol.
- Medir el punto de descomposición térmica de los asfaltenos.
- Comparar resultados de la evaluación entre los asfaltenos modificados con el benzoato de cobalto.

## **CAPÍTULO II**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **2.1 Antecedentes**

- Madrid Y. “Evaluación de las fracciones de los asfaltenos con hierro en la adsorción de los sustratos de acero inoxidable 316L”. Universidad de Carabobo. Carabobo-Venezuela (2014).

Se comenzó el estudio de asfaltenos depositados sobre metal, usando interferometría, esto se llevó a cabo mediante un programa computacional, que procese los interferogramas, para medir de forma rápida y confiable, los espesores y la rugosidad de películas de las fracciones de asfaltenos con hierro en tolueno, depositadas sobre acero inoxidable 316L. Se encontró que la rugosidad superficial aumenta a medida que lo hace la concentración presente de hierro, mientras que la rugosidad de las películas de las fracciones de asfaltenos con hierro en tolueno se mantiene casi constante para concentraciones mayores a 8 g/L.

- Oliveira G.E.; Clarindo J.E.S.; Santo K.S.; Souza Jr. F.G. “Chemical modification of cobalt ferrite nanoparticles with possible application as asphaltene flocculant agent” (Modificación química de las nanopartículas de ferrita de cobalto con la posible aplicación como agente floculante de los asfaltenos). Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Vitória, Brasil. (2013).

El objetivo de esta investigación es el uso de nanopartículas de ferrita de cobalto, como agentes floculantes de los asfaltenos. Estas nanopartículas fueron modificadas químicamente a través de reacciones ácido-base, usando ácido dodecibenceno sulfónico (DBSA) para aumentar su lipofilia. Se comenzó la precipitación de los asfaltenos con nanopartículas modificadas y no modificadas, mostrando que las modificadas tienen una aplicación potencial como agentes floculantes, siendo de utilidad para eliminar asfaltenos antes de la refinación de petróleo.

- Berit M., Camasca G. “Influencia de la temperatura de sulfuración en el hidrotratamiento de los asfaltenos del crudo Carabobo”. Universidad de Carabobo. Venezuela (2009).

Este trabajo, tuvo como objetivo general evaluar la influencia de la temperatura de sulfuración en el hidrotratamiento de los asfaltenos del crudo Carabobo a fin de obtener mejores productos. De los resultados obtenidos se observó que las temperaturas de sulfuración que generó los mejores productos fueron 310, 350 y 400 °C, además la inserción del hierro alteró el ambiente químico de los asfaltenos, mejorando la catálisis de esta fracción y favoreciendo la formación de condensados con menor tiempo de retención a una temperatura de 350 °C, en comparación con los asfaltenos mezclados mecánicamente con catalizador comercial cobalto-molibdeno (CoMo). Por último, en la estructura de los asfaltenos se generó “*in situ*” sulfuros de hierro, lo cual transformó productos de mayor masa molecular en hidrocarburos con menor masa molecular.

- Pereira J.C., Luis Luis M.A. y Cubillos S.P. “Changes in Asphaltene properties modified with Fe in hydrotreating reactions” (Cambios en las propiedades de los asfaltenos modificados con Fe en reacciones de hidrotratamiento). Universidad de Carabobo. Carabobo-Venezuela (2008).

El objetivo principal de este trabajo era evaluar el proceso de hidrotratamiento a los asfaltenos modificados con hierro (Fe). Las condiciones a las cuales fueron colocadas dichas muestras al procedimiento ya mencionado, fueron: a temperaturas de 200 °C (evitando el craqueo térmico), presión atmosférica y un flujo de alimentación de 10.5 mL/h en un reactor en la presencia de H<sub>2</sub>S generado *in situ*. Obteniendo como resultados, que el Fe posiblemente se haya insertado en las estructuras de los asfaltenos, formando una nueva fase catalítica activa, presuntamente una mezcla de sulfuro (de tipo pirrol) hierro-metal de transición (V y Ni) presente en los asfaltenos.

- Azuaje N. y Lobo A. “Análisis estructural de los asfaltenos modificados del crudo Carabobo en reacciones de hidrotratamiento”. Universidad de Carabobo. Carabobo-Venezuela (2007).

El objetivo de este trabajo se centró en el análisis estructural de los asfaltenos modificados (con la adición de hierro a la matriz del mismo) del crudo

proveniente del sector Carabobo de FPO en reacciones de HDT a diferentes temperaturas y presurizadas a 10 bar. Las variables manipuladas en esta investigación fueron una presión fija de 10 bar, y se varió la temperatura de reacción en un intervalo de 250 a 310 °C. Entre las conclusiones más resaltantes, se obtuvo que la inserción de hierro afecta el ambiente químico de los asfaltenos, favoreciendo las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis y que el incremento de la temperatura en la reacción de hidrotratamiento promueve la saturación y fraccionamiento de la estructura de los asfaltenos Carabobo y de los asfaltenos modificados.

- Hussein A., Pole D., William Y. y Harvey W. “Adsorption of Asphaltenes on Metals” (Adsorción de asfaltenos en metales). University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada, (2005).

Se estudió la adsorción de los asfaltenos obtenidos de los crudos: Athabasca y Cold Lake, en polvos de acero inoxidable, hierro y aluminio. Determinándose que el intervalo de saturación de adsorción sobre metales ( $0.25\text{-}2.7\text{ mg/m}^2$ ) es de la misma magnitud que la de asfaltenos sobre minerales. Lograron encontrar indicadores de que hay un límite de espacios para su adsorción en los metales, siendo alta la adsorción molar de resinas y asfaltenos de baja masa molecular, lo que sugiere que la adsorción fue limitada por la morfología de la superficie del metal.

## 2.2 Definiciones conceptuales

### 2.2.1 El petróleo (crudo)

Es un líquido viscoso, marrón oscuro o negro (de acuerdo a su composición), el cual es representado por una mezcla compleja de alcanos, cicloalcanos y compuestos aromáticos<sup>3</sup>. Adicionalmente contiene pequeñas cantidades de compuestos oxigenados, sulfurados y nitrogenados<sup>4</sup>; también hay presencia de metales, como el vanadio (V), níquel (Ni), calcio (Ca), magnesio (Mg), silicio (Si), sodio (Na) y potasio (K)<sup>3</sup>. El petróleo fue formado en la corteza terrestre a lo largo de millones de años por la descomposición anaeróbica de materia vegetal<sup>3</sup>.

Hay distintas formas de clasificar los tipos de petróleo, de acuerdo a su densidad y grados API, serían: condensados, liviano, mediano, pesado, extrapesados y bitumen<sup>1</sup>. **La gravedad (grado) API**, es la escala de medición creada por el instituto americano de petróleo y utilizada para hidrocarburos basándose en su peso específico, es decir, con relación al agua. El petróleo de 10 °API, tiene la misma gravedad que el agua; el petróleo de menor grado API es más pesado que el agua y se clasifica como extrapesado y el mayor grado API es menos pesado<sup>1</sup>. Cada tipo de crudo tiene un grado distinto en la escala API, por lo tanto, también en su densidad, además de que cada uno de ellos posee distintas características para su tratamiento (ver **Tabla 3**).

**Tabla 3:** Comparación entre los tipos de petróleo existente en Venezuela, con respecto a sus densidades, la escala API y una breve descripción<sup>5</sup>.

Crudo	Escala API	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Descripción
Ligero	30° - 40°	0.87-0.83	Fácil transporte y extracción, ideal para refinar en combustibles y derivados
Mediano	22° - 29.9°	0.92-0.87	Fácil transporte y extracción, ideal para combustibles y derivados
Pesado	10° - 21.9°	1.00-0.92	Fácil transporte y difícil extracción, ideal para combustibles y derivados.
Extrapesado	Menor a 10°	> 1.00	Difícil transporte y difícil extracción, ideal para derivados.

### 2.2.2 Clasificación de los tipos de crudo

Según sus grados API los crudos se pueden clasificar de la siguiente forma:

- *El crudo ligero o liviano* con grado API mayor ó igual a 31.1, contiene gran concentración de hidrocarburos de baja masa molecular, lo cual lo hace fácil de transportar, con este tipo de petróleo se busca para obtener la mayor cantidad de combustible posible. en forma de Diésel, Queroseno y Gasolina<sup>5</sup>.
- *El crudo medio o mediano* con grado API entre a 29.9 y 22, contiene concentración media de hidrocarburos de baja masa molecular, lo cual lo hace fácil de transportar, con este tipo de petróleo se busca para obtener combustible y materias primas para polímeros y parafinas<sup>5</sup>.
- *El crudo pesado* con grado API entre a 21.9 y 10, contiene gran concentración de hidrocarburos de mediana masa molecular, lo cual lo hace complicado de transportar, con este tipo de petróleo se busca para obtener la mayor cantidad de parafinas, polímeros, aceites y combustibles<sup>5</sup>.
- *El crudo extrapesado* de API iguales o inferiores a 10,0 Grados API, contiene menos concentración de hidrocarburos con mayor masa molecular, lo cual lo hace más pesado y difícil de transportar, con este tipo de petróleo se busca para obtener aceites, parafinas, polímeros y betunes<sup>5</sup>.

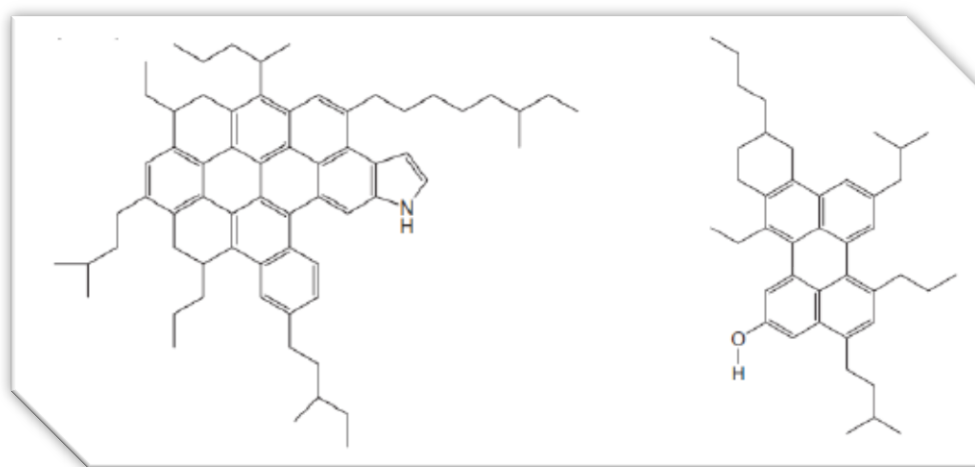
Como se mencionó antes, el petróleo consta de varios constituyentes, los cuales son posibles de agrupar en cuatro grupos orgánicos bien definidos: a) saturados, b) aromáticos, c) resinas y d) asfaltenos; este conjunto es conocido como SARA. El estudio continuo de los asfaltenos se incrementa cada año, debido a los problemas que estos representan en los procesos de producción y conversión<sup>6</sup>.

### 2.2.3 Los Asfaltenos

Representan la fracción más refractaria (o la más pesada) del petróleo<sup>7</sup>. Desde el punto de vista operacional, se basa en la solubilidad, siendo aquellos insolubles en hidrocarburos no polares con tensiones superficiales por debajo de los 25 mN/m (a 25 °C), tales como la nafta de petróleo, éter de petróleo, n-heptano y n-pentano (parafinas

de baja masa molecular) y solubles en líquidos con tensiones superficiales por encima de los 25 mN/m (a 25 °C), tales como la piridina, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, benceno y tolueno<sup>6</sup>. Están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen nitrógeno, azufre y oxígeno<sup>6</sup>.

La caracterización de esta fracción sólida del petróleo (asfaltenos), ha sido complicada. Se ha determinado que son especies monoméricas de distintas masas moleculares, siendo menor/igual a 1000 g/mol<sup>8</sup>. Se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas (ver **Figura 2**)<sup>9</sup>. Diversos grupos funcionales pueden encontrarse en los asfaltenos, como: pirrol, piridina, carboxilo, fenol, cetona, benzotiofenos, dibenzotiofenos, naftenos, alquilsulfuros, alquilarilsulfuros y arilsulfuros; igualmente metales como V y Ni, que se encuentran formando parte de la estructura de porfirinas (al ser derivados del petróleo se conoce como petroporfirinas)<sup>9</sup>.



**Figura 2.** Moléculas de algunos asfaltenos, de acuerdo al modelo de Yen-Mullins<sup>9</sup>.

Hay que connotar que la estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen, en la **Tabla 4**, se muestra la composición promedio de asfaltenos de diferentes partes de Venezuela<sup>6</sup>.

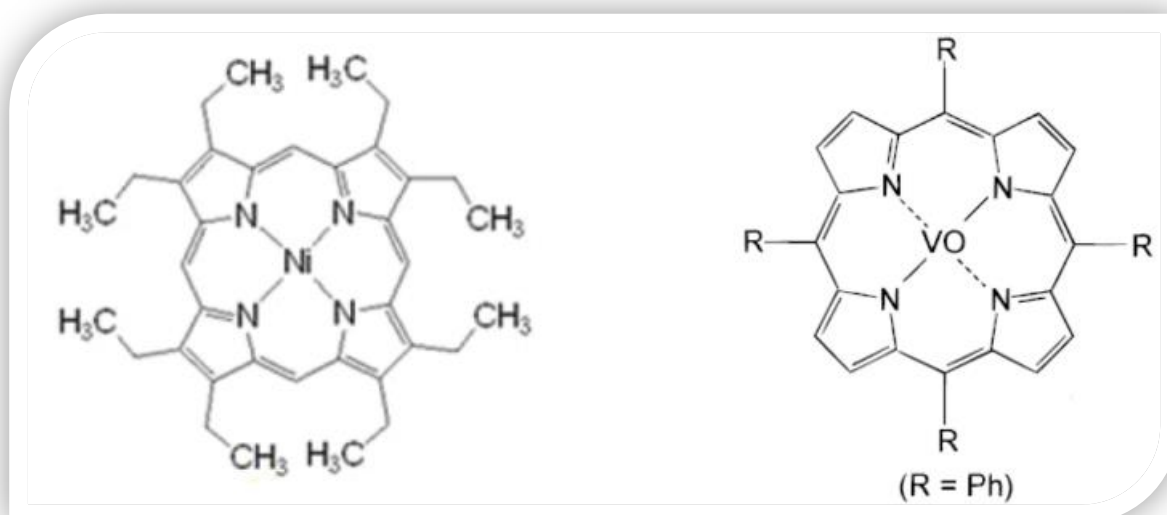
**Tabla 4:** Composición elemental de varios asfaltenos de crudos venezolanos. (Fuente: laboratorio de PHD).

Crudo	% Asfaltenos	Composición (% Masa) <sup>a</sup>					Relación H/C <sup>a</sup>
		%C	%H	%S	%N	%O <sup>d</sup>	
Musipan	1,4	87.00	6.55	2.45	2.20	1.72	0.90
Muri	2,8	87.03	6.54	2.62	2.06	1.75	0.90
Furrial	5	85,5	6.90	3.40	1.73	2.50	0.97
Guafita	4	85.96	7.90	1.28	2.88	1.98	1.10
Ayacucho	14	82.47	8.42	4.70	1.71	2.70	1.22
Junin	12	78.13	7.31	7.08	1.32	6.16	1.14
Boscan	17	81,1	7,79	6,1	1,11	1,43	1,14
Mora *	4	79.03	7.58	5.77	0.99	6.63	1.14

a: perteneciente a los asfaltenos d: obtenido por diferencia \*: crudo colombiano

## 2.2.4 Las petroporfirinas

Están constituidas por un anillo tetrapirrólico con sustituyentes laterales (ver **Figura 3**); esos cuatro átomos de nitrógeno donan pares de electrones, formando enlaces con metales<sup>10</sup>. De esta forma es que se asume que los metales se presentan dentro del petróleo, mas no en las moléculas de asfaltenos<sup>9</sup>. Llevan el prefijo “petro” aquellas que se encuentran en el petróleo, de otro modo el nombre seria porfirinas.

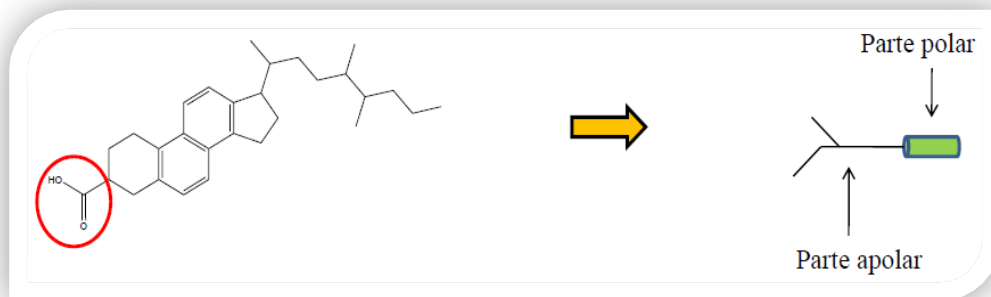


**Figura 3.** Porfirina octaetilníquel (izquierda)<sup>11</sup> y VOTPP (derecha)<sup>12</sup>.



### 2.2.5 Resinas

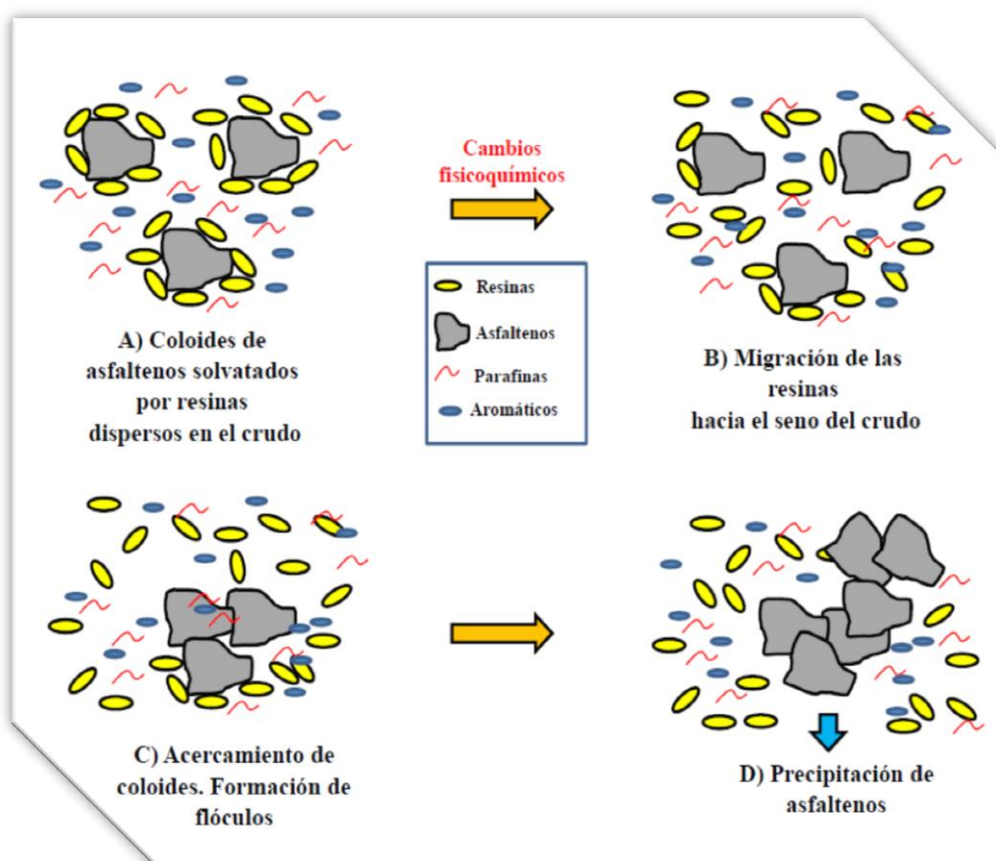
Son sustancias viscosas, brillosas, insolubles en el agua y en propano líquido, solubles en el alcohol y n-hexano. Constan de una alta masa molecular pero de menor contenido aromático que los asfaltenos. Está representada por dos partes, una polar y otra apolar<sup>13</sup> (ver **Figura 4**).



**Figura 4.** Descripción de las resinas (la parte encerrada en un círculo rojo es la parte polar, el resto la apolar)<sup>13</sup>.

### 2.2.6 Mecanismos de deposición de los asfaltenos

En la actualidad, es considerado que los asfaltenos se encuentran en forma coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas dispersas en una fase continua, como es el aceite, se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma de agregados<sup>8</sup>. Las resinas son una gran parte de las moléculas responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema en estabilidad, debido a que la fuerza de repulsión electrostática (generada por las resinas) es mayor que la fuerza de atracción de van der Waals (generadas entre moléculas de asfaltenos)<sup>9</sup>. Al momento, de añadirle un disolvente ionizador a este sistema o existe alguna perturbación físico-química ocasionada en el campo petrolífero (como cambios de temperatura, caídas de presión, adición o extracción de algún componente), genera que algunas resinas migren hacia el seno del crudo, dejando de solvatar moléculas de asfaltenos, alterando la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas en el aceite y causando que se debiliten las fuerzas repulsivas, provocando una interacción mutua entre los asfaltenos<sup>9</sup>. Esto continua pasando con más y más moléculas, adhiriéndose unas a otras; a este fenómeno se le conoce como agregación. A medida que aumenta el número de moléculas en la agregación, comienzan a precipitar los asfaltenos<sup>13</sup>, por efecto de la gravedad (ver **Figura 5**).



**Figura 5.** Comportamiento de los asfaltenos a causa de un cambio físico-químico<sup>13</sup>.

La precipitación de los asfaltenos puede ocurrir en cualquier punto del proceso, ya que durante su extracción son cambiadas sus condiciones de yacimiento, como fue mencionado anteriormente, generando múltiples complicaciones, como el taponamiento de una tubería (ver **Figura 6**), obstruir catalizadores, sedimentar durante su almacenaje, adicionando también el alto peso que representa dicha fracción (parte más pesada del petróleo)<sup>8</sup>.



**Figura 6.** Asfaltenos precipitados en tuberías<sup>8</sup>.

En resumen, así como la obstrucción de una tubería, pueden describirse tres mecanismos mediante los cuales pueden formarse depósitos de asfaltenos en cualquier etapa de la producción petrolera, como son:

- **Efectos estéricos coloidales;** cuando el carácter parafínico del medio (en el crudo) incrementa, los asfaltenos forman coloides y agregados de mayor tamaño, que permanecen dispersos en el crudo por la acción de algunos agentes peptizantes (*ap*), como las resinas, adsorbidas en los asfaltenos, las mismas generan repulsión estérica. La estabilidad de estas coloides está en función de la concentración y la naturaleza del agente peptizante, la fracción de los asfaltenos solvatados por el *ap*, y el equilibrio del *ap* en solución y sobre la superficie del agregado<sup>9</sup>.
- **Efecto de la agregación;** moléculas de asfaltenos comienzan a adherirse unas a otras y floculan. Al no encontrarse repulsiones, como las generadas por el *ap*, interaccionan los asfaltenos entre sí<sup>9</sup>.
- **Efecto electrocinético;** cuando el crudo circula por un conducto (medio poroso, pozo, líneas de producción, tuberías, entre otros) se genera un efecto electrocinético. Se genera una diferencia de potencial eléctrico a lo largo del conducto, provocado por el movimiento de partículas coloidales cargadas. Esta diferencia de potencial puede alterar la carga de las partículas e inducir su agregación y eventual precipitación<sup>9</sup>. Los factores que influyen este efecto son las características eléctricas, térmicas y mojabilidad del conducto, régimen de flujo, temperatura, presión, propiedades de fluidez del sistema, características estructurales de los asfaltenos, las partículas coloidales y el mezclado del crudo<sup>9</sup>.

### 2.2.7 Parámetro de solubilidad de Hildebrand.

El parámetro de solubilidad de Hildebrand ( $\delta_H$ ), cuya ecuación implica (ver ecuación (I)) que la energía cohesiva es aquella necesaria para separar una unidad de volumen de moléculas vecinas hasta una separación infinita a modo de gas ideal<sup>6</sup>.

$$\delta = \left( \frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} = \left( \frac{\Delta H - RT}{M/\rho} \right)^{1/2} \quad (I)$$

Este parámetro sirve de guía para determinar la solubilidad de los asfaltenos en una gama de disolventes.

### 2.2.8 El cobalto

Es un metal duro con punto de fusión a 1493 °C, es ferromagnético con una temperatura Curie de 1124 °C. Se disuelve lentamente en ácidos diluidos, es relativamente poco reactivo<sup>14</sup>. No reacciona con oxígeno a no ser que se caliente<sup>15</sup>, no se combina directamente ni con el hidrógeno ni con el nitrógeno. Se puede combinar con el carbono, flúor y azufre al calentarlo<sup>14</sup>.

El cobalto se puede encontrar en los minerales de esmaltita ( $\text{CoAs}_2$ ), la cobaltita ( $\text{CoAsS}$ ) y en los residuos llamados “*speisses*”, dichos residuos los cuales se obtienen en la fusión de minerales arsenicales del níquel, cobalto y plomo<sup>14</sup>.

Varios óxidos son conocidos de cobalto, como: óxido de cobalto (II) ( $\text{CoO}$ ), de color verde. Se oxida fácilmente con el agua y el oxígeno, tornándose a marrón, formando el hidróxido de cobalto (III) ( $\text{Co}(\text{OH})_3$ ). Hay óxidos de cobalto que son anti-ferromagnéticos a baja temperatura, como  $\text{CoO}$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,

El Co (IV) es el estado de oxidación más elevado, pero de menor importancia que Co (III) y Co (II). El Co (I) y los estados de oxidación más bajos, están estabilizados en especies organometálicas con ligandos  $\pi$  aceptores<sup>15</sup>.

Existen pocos compuestos binarios de Co (III) y solo un número limitado de compuestos está disponible comercialmente. El único haluro binario es el  $\text{CoF}_3$ , es marrón; se utiliza como agente de fluoración, es corrosivo y oxidante<sup>15</sup>.

A diferencia del Co (III), el Co (II) forma una variedad de compuestos sencillos y se conocen los cuatro haluros. Usando como ejemplo el formado con iones cloruro, donde el  $\text{CoCl}_2$  azul, se prepara por combinación de los elementos, se vuelve rosa al exponerlo a la humedad y forma hidratos fácilmente. El hexahidrato es de color rosa oscuro, está disponible comercialmente y es un material de partida común en la química del Co (II)<sup>15</sup>.

# CAPÍTULO III

## MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.1 Materiales

Los crudos utilizados, Guafita blend (de 28 °API) proveniente del yacimiento situado en el estado Apure y Ayacucho (de 11 °API) de la FPO, fueron suministrados por Refinería PDVSA El Palito y el Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (Intevep) correspondientemente. En cuanto a los disolventes e instrumentación, fueron suministrados por el Laboratorio de PHD, con la excepción del análisis de resonancia magnética nuclear para protones (RMN-<sup>1</sup>H), cuyo instrumento se encuentra en Intevep, y uno de los equipos de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) que se utilizó, el cual se encuentra en la empresa Colgate-Palmolive C.A..

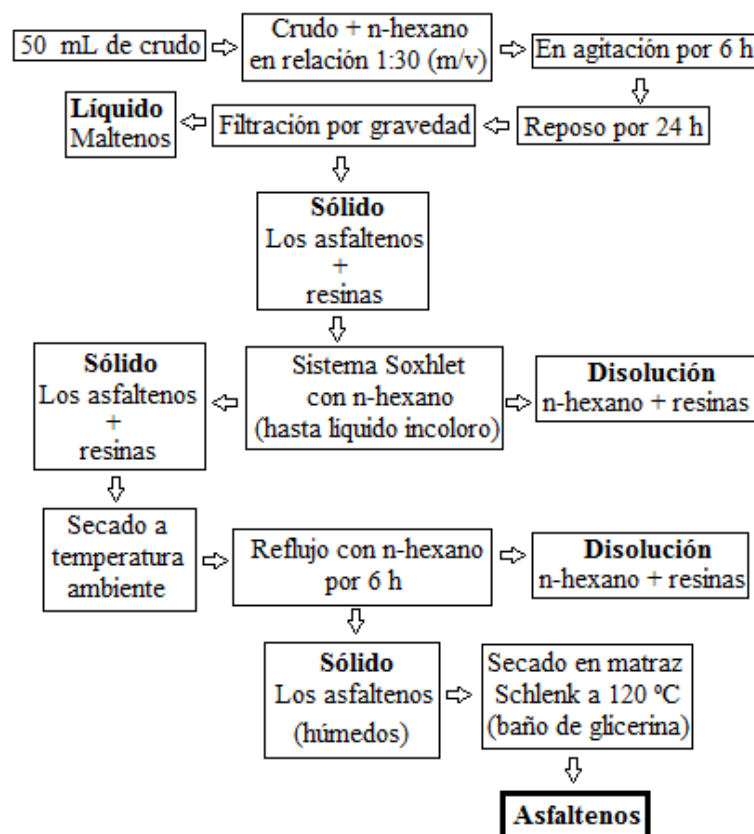
### 3.2 Marco metodológico

#### 3.2.1 Extracción de los asfaltenos

Para cada crudo se realizó el siguiente procedimiento modificado (ver *Figura 7*), teniendo como base la norma ASTM D-6560-00:

- Se pesó el crudo a utilizar (Guafita o Ayacucho), tomando unos 50 mL del mismo y se diluyó en n-hexano, en una relación masa/volumen de 1/30 (crudo/disolvente).
- Se agitó en una plancha por 6 h con un agitador magnético, dejando en reposo por 12 h.
- Filtrándose por gravedad con papel de filtro regular.
- Obteniéndose dos fases, una sólida y otra líquida. La disolución marrón (parte líquida), son los maltenos (saturados, aromáticos y resinas), almacenándose para algún otro tipo de uso en el laboratorio. La parte sólida (los asfaltenos), se dejaron secar a temperatura ambiente.
- El precipitado fue envuelto en papel de filtro, para luego introducirlo en el sistema Soxhlet, usando como disolvente n-hexano. Se dejó varios días en el proceso, hasta que el disolvente estuvo lo más incoloro posible.
- Finalizado el proceso, se retiró el precipitado envuelto en el papel de filtro y se dejó secar nuevamente a temperatura ambiente.
- El precipitado se sometió a reflujo con n-hexano por 6 h.

- Se filtró por gravedad obteniéndose un sólido, colocándolo en un matraz Schlenk posteriormente a un baño de glicerina a 120 °C con una conexión a vacío por 6 h.
- Transcurrido el tiempo, se pesó el precipitado obtenido (los asfaltenos), almacenándolo en un frasco ámbar en atmosfera de nitrógeno (inerte).



**Figura 7.** Metodología de extracción de los asfaltenos del petróleo.

La fracción de asfaltenos correspondiente a la muestra de crudo inicial se cuantificó utilizando la ecuación (2).

$$\% Asf = \frac{m_{Asf}}{m_c} \times 100 \quad (2)$$

$\% Asf$ : Porcentaje de asfaltenos en el crudo, %.

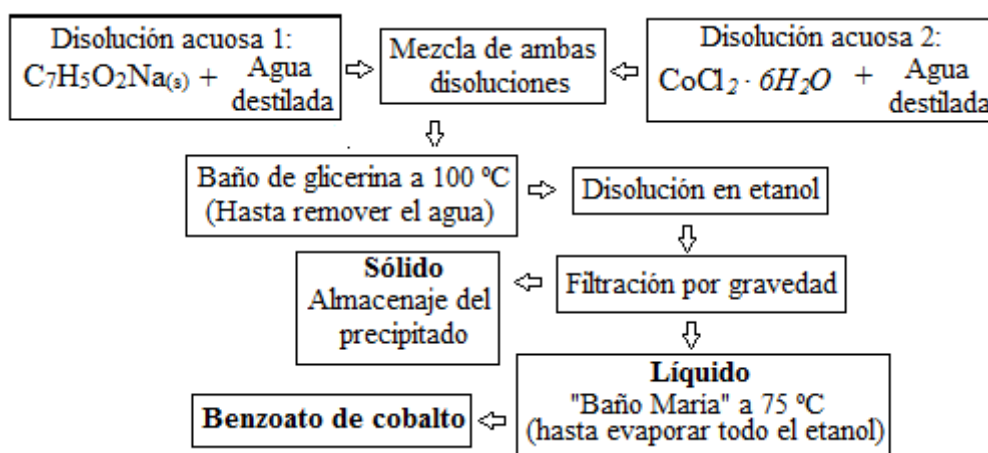
$m_{Asf}$ : Masa de los asfaltenos recolectados, g.

$m_c$ : Masa del crudo en el volumen tomado, g.

### 3.2.2 Obtención del benzoato de cobalto

Se realizó el siguiente procedimiento representado en la **Figura 8**, siendo una combinación modificada entre las metodologías aplicadas de: Azuaje y Lobo<sup>16</sup>, y Siqueira (*et al*)<sup>17</sup>:

- Se prepararon dos disoluciones por separado; disolución 1: se añadió la masa requerida de benzoato de sodio con un equivalente en exceso, a unos 30 mL de agua destilada (realizar lentamente la adición al disolvente) homogeneizando continuamente hasta disolver todo el benzoato por completo. Disolución 2: se agregó la masa requerida de cloruro de cobalto hexahidratado en 10 mL de agua destilada. Cada disolución se homogeneizó completamente.
- Añadiéndose el contenido del recipiente que contiene la disolución 2 a la disolución 1; homogeneizando y dejando reposar por 30 minutos.
- Se sometió a un baño de glicerina, a una temperatura de 100 °C.
- Dejando enfriar y disolviendo con etanol al precipitado obtenido.
- Se filtró por gravedad el sólido obtenido.
- Se almacenó el precipitado y se procedió a trabajar con la fase acuosa, sometiéndola a un “baño de María”, alcanzando una temperatura de 75 °C evaporando todo el alcohol y dejando solamente el sólido en el recipiente (benzoato de cobalto), tomando un color rosa con toques grises.

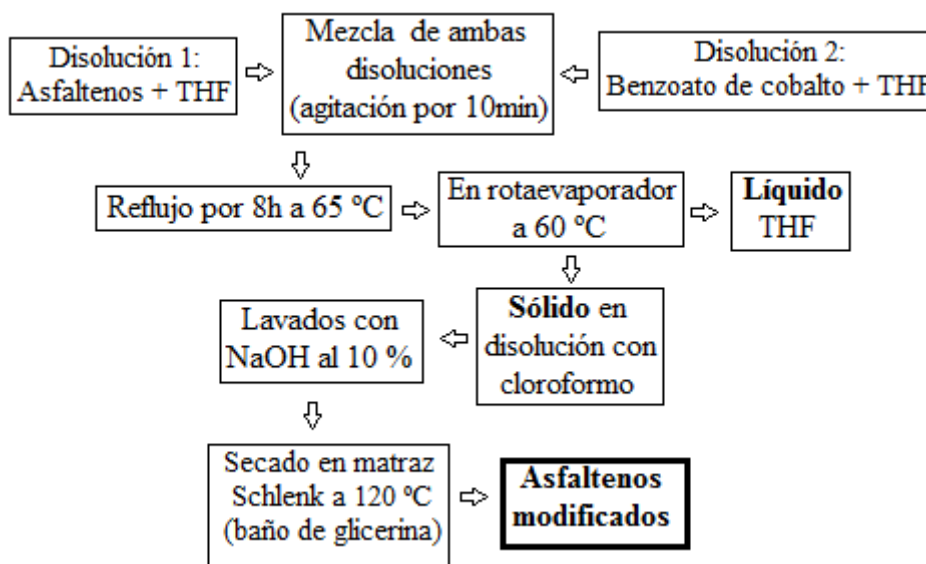


**Figura 8.** Procedimiento de obtención del benzoato de cobalto.

### 3.2.3 Adición del benzoato de cobalto a los asfaltenos

El procedimiento utilizado fue el siguiente (ver *Figura 9*), teniendo como base el procedimiento usado por Azuaje y Lobo (2007)<sup>16</sup>:

- Se prepararon dos disoluciones. La disolución 1: se tomaron 25 mL de tetrahidrofurano (THF), disolviendo los asfaltenos. La disolución 2: se tomaron 25 mL de THF y se disolvió una parte del benzoato de cobalto por cada 3 partes de asfaltenos disueltos en la disolución 1.
- Se mezclaron ambas disoluciones, manteniendo en agitación por 10 min.
- El sólido obtenido, se sometió a un reflujo por 8 h, manteniendo una temperatura de 65 °C.
- Luego se colocó la disolución en un rotaevaporador a 60 °C, llevándola a su mínimo volumen, obteniéndose algo parecido a una goma de color negro.
- Para retirar el exceso de benzoato de la muestra, se disuelve en 40 mL de cloroformo (CHCl<sub>3</sub>), haciéndose lavados sucesivos con hidróxido de sodio (NaOH) al 10 %.
- Se seca al vacío, haciendo uso de un matraz Schlenk por 6 h en un baño de glicerina. Por último se almacena en un envase ámbar bajo una atmosfera inerte de nitrógeno.



*Figura 9. Esquema de la adición del benzoato de cobalto a los asfaltenos.*



### **3.2.4 Obtención de espectros infrarrojos.**

Para esta identificación, se usaron dos equipos distintos debido a la disposición de los mismos:

1-SHIMADZU FTIR-8400s: tomaron porciones de cada una de las muestras, mezclándolos con bromuro de potasio (KBr) para formar una pastilla y luego fueron colocadas en un porta muestra, introduciéndolo en el equipo, la cual es sometida a radiación infrarroja. Equipo ubicado en la FACyT, en el laboratorio instrumental.

2-Perkin Elmer FTIR Spectrometer 100: solamente se tomó una mínima porción del sólido a analizar y con ayuda de un tornillo que contiene el equipo, es presionado contra el lente del mismo, sometida igualmente a radiación infrarroja, la presión correcta para una mejor visualización del espectro la va indicando el equipo a medida que se va presionando el sólido con el tornillo, dando una previa visualización del espectro durante todo el proceso. Equipo ubicado en la empresa Colgate-Palmolive C.A. en el laboratorio de fisicoquímica.

De esta forma se identificó los grupos funcionales pertinentes de cada muestra analizada.

### **3.2.5 Punto de descomposición térmica**

El equipo empleado para medir el punto de descomposición térmica, fue un fusímetro Electrothermal MEL-TEMP<sup>®</sup>, provisto de un termómetro, equipo ubicado en la FACyT, en el Laboratorio de Química Orgánica-Inorgánica. Una pequeña cantidad de los sólidos fueron colocados en diferentes tubos capilares, calentando el equipo previamente hasta alcanzar una alta temperatura que se mantuviera constante, luego eran insertados los capilares (capacidad para 3 capilares) ya preparados, y se disponía a observar algún cambio físico en los mismos tomando nota de dicha temperatura estudiada.

### **3.2.6 Punto de fusión**

Haciendo uso de un fusímetro Electrothermal MEL-TEMP<sup>®</sup>, provisto de un termómetro, equipo ubicado en la FACyT, en el Laboratorio de Química Orgánica-Inorgánica. Una pequeña cantidad del sólido fueron colocados en diferentes tubos capilares, los cuales se calentaron hasta observar un cambio de fase de las muestras dentro de los capilares, anotando las temperaturas de dichos cambios.

### 3.2.7 Análisis de RMN-<sup>1</sup>H

Haciendo uso de un equipo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), preliminarmente las muestras, son disueltas en un disolvente deuterado, y la disolución resultante fue introducida en un porta muestras, para que el equipo prosiguiera con el análisis de la misma. Los espectros más comunes son representaciones de la intensidad de absorción frente al desplazamiento químico, expresado en partes por millón (ppm), y presentan señales cuya posición, forma y tamaño están íntimamente relacionadas con la estructura molecular. Equipo ubicado en Intevep.

### 3.2.8 Análisis elemental (AE), para: azufre (S), carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y oxígeno (O)

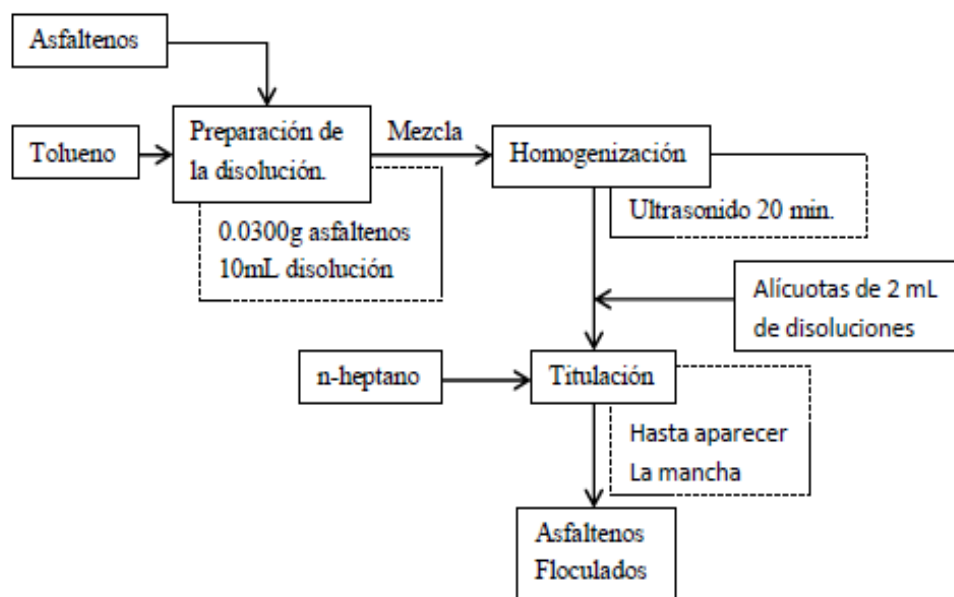
A través del equipo Elemental Vario Macro Cube, equipo ubicado en la FACyT en el Departamento de Química, se analizaron las concentraciones porcentuales de C, N, H y S presente en las muestras. Cuyo principio es la combustión de la misma, haciendo uso de un catalizador de trióxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>), oxígeno (O<sub>2</sub>) como comburente y helio como gas inerte de arrastre; elevando la temperatura del sistema, donde se coloca la muestra hasta 1150 °C, para que se produzca la combustión.

Para detectar el C, N y H se usa un detector de conductividad térmica (TCD), para el azufre presente se usa un infrarrojo, por último el oxígeno (O) se obtiene por diferencia, aunque en el porcentaje representado por el O también pueden encontrarse representados los metales presentes en la muestra.

### 3.2.9 Umbral de floculación (UF)

Se prepara una disolución de 3 g/L de asfaltenos en tolueno, las disoluciones preparadas son llevadas al equipo de ultrasonido por 20 minutos hasta homogenizar.

Tomando alícuotas de 2 mL de la disolución, las cuales fueron tituladas con n-heptano bajo agitación constante. Con cada adición del titulante, se tomaban porciones de la disolución resultante con una pipeta Pasteur, para realizar *la prueba de la mancha*<sup>6</sup> en un papel de filtro, hasta visualizar la formación de una gota con sombra clara, nítida y oscura alrededor. El procedimiento se muestra en la **Figura 10**.



**Figura 10.** Esquema del procedimiento para realizar la prueba UF a los asfaltenos.

Para el cálculo del porcentaje de la combinación heptano-tolueno (% heptol) en disolución, se hace uso de la ecuación (3), mostrada a continuación:

$$\% \text{ heptol} = \frac{V_{\text{agregado}}}{V_{\text{total}}} \times 100 \quad (3)$$

$V_{\text{agregado}}$ : Volumen añadido por el titulante (heptano), mL.

$V_{\text{total}}$ : Volumen de la alícuota titulada (2 mL) +  $V_{\text{agregado}}$ , mL.

### 3.2.10 Cuantificación de cobalto por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

Se hace uso del equipo Atomic Absorption Spectrophotometer **GBC 932 plus**, ubicado en la FACyT, en el Laboratorio Instrumental. La utilización de esta técnica para la cuantificación del Co presente, se divide en tres partes: preparación de los patrones para la curva de calibración, tratamiento de la muestra por digestión ácida y análisis en el equipo de EAA.

### ***3.2.10.1 Tratamiento de la muestra, proceso de digestión ácida.***

Para que la muestra estuviera apta para el análisis de EAA, se procedió a realizar una digestión ácida, de esta forma se degrada la materia orgánica de la muestra, pasando a una matriz líquida, siguiendo los pasos usados por Labrador y colaboradores (1997)<sup>18</sup>:

#### **Paso 1**

**Preparación de la disolución ácida (DA):** se preparó combinando 3 partes de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) al 95% ó 97 % con una parte ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 65%, agitando para homogeneizar, trabajando siempre bajo campana y guantes de neopreno.

#### **Paso 2**

- Tomando la cantidad de asfaltenos a disolver, aproximadamente unos 0.1 g.
- Triturando lo más posible, colocando todo en un vaso de precipitado.
- Añadiendo aproximadamente 5 mL de DA.
- Manteniendo bajo calentamiento moderado y agitación constante por 3 h. Agregando al inicio del proceso, 2 y 3 gotas de formaldehído.
- A medida que avanzaba la reacción se añadían alícuotas de DA, dejando reaccionar propiamente entre adiciones, utilizando un aproximado de 14 mL en total.
- Se trasvaso a un balón aforado de 25 mL, el cual previamente contenía una pequeña cantidad de agua destilada, realizando los respectivos lavados al recipiente con agua destilada.
- Esperando que se enfríe la disolución y luego aforando con agua destilada.
- Por último se agitó hasta homogeneizar.

### ***3.2.10.2 Curva de calibración***

Se preparó una disolución madre de Co de 20 mg/L partiendo de un patrón estable de Co comercial de 1000 mg/L, de la cual, se prepararon por dilución los patrones respectivos (entre 0,2 y 8 mg/L) para obtener la curva de calibración. Las concentraciones de los patrones fueron hechas en un intervalo lo suficientemente amplio para que sea detectable las pequeñas trazas de Co presentes en los asfaltenos puros y los asfaltenos modificados con el benzoato de cobalto.

### ***3.2.10.3 Análisis de muestras***

Al colocar la lámpara de Co en el equipo y calibrarlo, se establecieron las condiciones del análisis como: la longitud de onda a trabajar (240,7 nm), cantidad de réplicas (3 réplicas), el valor de los patrones y la cantidad de muestras a analizar. Procediendo con el análisis de los patrones obteniendo la curva de calibración, introduciendo el tubo capilar en cada disolución, una por una, iniciando por el agua destilada ya que fue tomado como blanco, verificando cada lectura reportada por el equipo, limpiando el capilar con agua destilada entre cada muestra. Por último se procedió a analizar las muestras problema del mismo modo, empezando por las muestras de asfaltenos en su forma de origen y luego las que contenían benzoato de Co.

### ***3.2.11 Evaluación de la conductancia eléctrica***

Haciendo uso del equipo accumet® BASIC AB30 Conductivity Meter Fisher Scientific, ubicado en la FACyT, en el Laboratorio Instrumental. Fueron medidas las conductancias de los asfaltenos, el benzoato de Co, los asfaltenos más el benzoato de Co (sin reaccionar) y los asfaltenos modificados con el benzoato de Co.

Usando como disolvente al THF, teniendo un medio líquido para realizar dicha medición. Midiendo previamente la conductancia del THF, teniendo en recipientes separados cada combinación a evaluar. Realizando pequeñas adiciones de las mismas, homogeneizando lo más posible la disolución, para luego proceder a realizar la medición introduciendo el electrodo, teniendo en cuenta la temperatura.

## CAPÍTULO IV

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

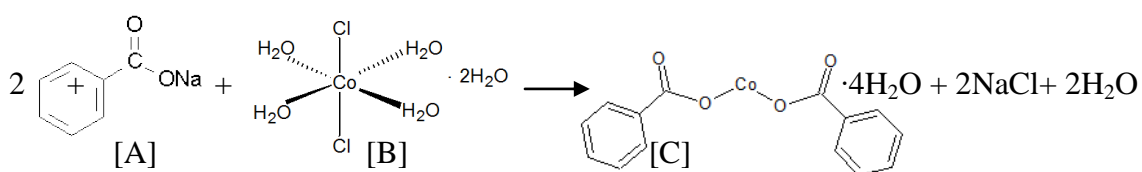
#### 4.1 Extracción de los asfaltenos

La obtención de los asfaltenos aplicada para los crudos Guafita y Ayacucho, tuvo como resultados una cantidad de 3 % m/m y un 13 % m/m de asfaltenos respectivamente.

En la **Tabla 4** (ver sección 2.2.2), muestra la cantidad de asfaltenos presentes en ambos crudos (4 % m/m para Guafita y 13 % m/m para Ayacucho), acotando que la metodología contiene una incertidumbre de un 1 % m/m. Esta cantidad de asfaltenos es propia de estos tipos de crudos medianos (Guafita) y extrapesados (Ayacucho) como señala la **Tabla 3** (ver sección 2.2.1). Donde para los crudos medianos, poseen una menor concentración de asfaltenos, lo que los hace más ligeros y menos densos, mientras que los extrapesados tienen una mayor cantidad de asfaltenos, siendo el crudo de alta viscosidad.

#### 4.2 Síntesis del benzoato de cobalto y caracterización

En el procedimiento mostrado en la sección 3.2.2 para la síntesis del benzoato de cobalto, ocurre primero la reacción entre el benzoato de sodio [A] con el cloruro de Co (II) hexahidratado [B], dando como producto el benzoato de Co (II) tetrahidratado [C], cloruro de sodio (NaCl) y agua (H<sub>2</sub>O), como lo muestra la **Figura 11**.



**Figura 11.** Reacción para la formación del benzoato de cobalto (II).

Se establece esta estequiometría de acuerdo a los precursores utilizados y el producto que indicaban dichas referencias<sup>16,17</sup>, donde por lo tanto quedaban libres moléculas de agua e iones sodio (Na<sup>+</sup>) y cloruros (Cl<sup>-</sup>), formando cloruro de sodio. El compuesto final obtenido, es de color rosado como se muestra en la **Figura 12**.



**Figura 12.** Benzoato de cobalto (II) sintetizado.

El color es característico del benzoato de Co obtenido, se encuentra en su forma hidratada, esto se debe a que el medio en el cual se realizó la síntesis fue en medio acuoso, donde su forma anhidra es higroscópica<sup>19</sup>, siendo más propensa la formación de su forma tetrahidratada cuya fórmula química es  $(C_7H_5O_2)_2Co \cdot 4H_2O$ <sup>20</sup>, así como lo indica la **Figura 11**.

Haciendo uso de la estequiometría de la reacción mostrada en la **Figura 11**, se calculó el rendimiento de la reacción, reportando un 82 % m/m.

Obteniendo un alto rendimiento de la reacción, aunque ninguna de las metodologías reportadas menciona el porcentaje de rendimiento de las mismas, parte de las pérdidas se debe a los baños térmicos a los cuales era sometida la reacción y las separaciones por solubilidad, ese calentamiento para evaporar el agua (primera etapa) o el etanol (etapa final después del filtrado por gravedad), el vapor puede arrastrar parte de los otros componentes<sup>21</sup>, además de quedar algunos en el papel de filtro. Al trabajar en pequeñas cantidades, esas pérdidas son más apreciables en el cálculo del rendimiento de la reacción.

Para la caracterización del benzoato de Co, se procedió a la determinación del punto de fusión, las pruebas de solubilidad y el espectro infrarrojo con transformada de Fourier.

Durante el ensayo para la determinación del punto de fusión, se observó un cambio de coloración a una temperatura de 75 °C a un púrpura brillante<sup>20</sup>, característico del  $(C_7H_5O_2)_2Co \cdot 4H_2O$ , alcanzando el punto de fusión a una temperatura de  $112\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ , similar al reportado en literatura<sup>19</sup>. En las pruebas cualitativas de solubilidad en medio acuoso y alcohólico, dieron positivas, solubilizándose en dichos medio, y

parcialmente THF, como lo muestra la **Tabla 5**, dado que es polar y se disuelve por la formación de puentes de hidrogeno y las fuerzas de Van der Waals.

**Tabla 5:** Prueba cualitativa de solubilidad del benzoato de cobalto.

Disolvente	Resultado
H <sub>2</sub> O	Parcialmente soluble
Etanol	Soluble
THF	Parcialmente soluble

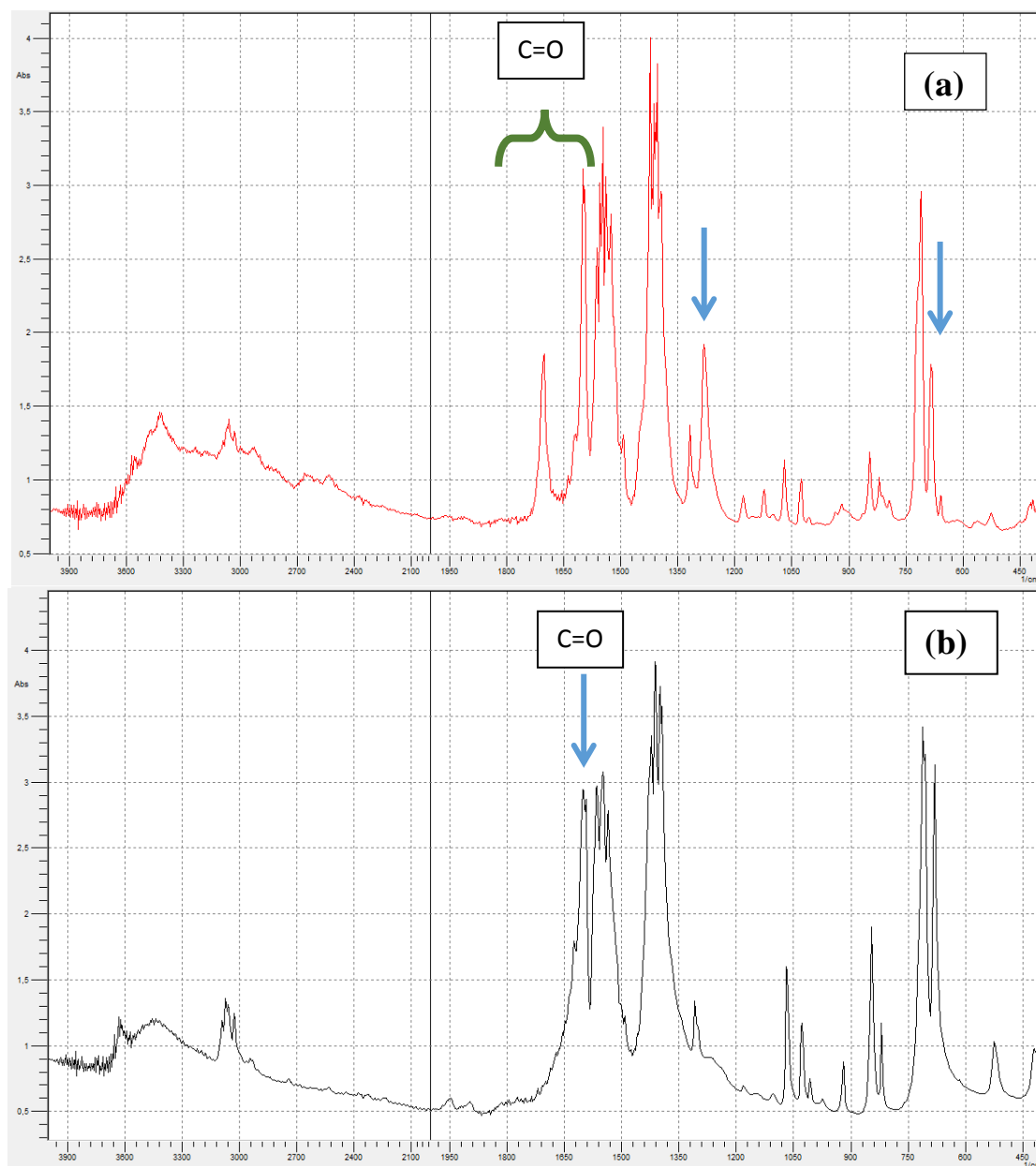
En la **Figura 13** se muestra el espectro infrarrojo del  $(C_7H_5O_2)_2Co \cdot 4H_2O$  comparándolo con uno de sus precursores, el benzoato de sodio, ya que también es un benzoato con un centro metálico. Esto con el fin de denotar los cambios que se puedan observar en los FTIR.

Al observar la comparación entre (a) y (b) que muestra la **Figura 13**, se igualan en muchos aspectos en las bandas de los espectros mostrados, como en el estiramiento del C=C  $<1600\text{ cm}^{-1}$ , el estiramiento =C-H  $sp^2$  perteneciente a grupos aromáticos  $>3000\text{ cm}^{-1}$ , al mostrar bandas entre los  $900\text{ cm}^{-1}$  y  $650\text{ cm}^{-1}$  denota la presencia de las flexiones y estiramientos C-H pertenecientes a compuestos aromáticos<sup>22</sup>, el estiramiento del enlace C-O para ambos entre  $1050\text{ cm}^{-1}$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  en distintas intensidades, sobre todo mayor intensidad en el benzoato de Co ya que hay mayor presencia del mismo. Dos bandas muy intensas en  $740\text{ cm}^{-1}$  y  $680\text{ cm}^{-1}$  que pertenecen a un benceno monosustituido<sup>23</sup>. Los sobretonos no son apreciados (entre  $2000\text{ cm}^{-1}$  y  $1667\text{ cm}^{-1}$ ) para ambos casos debido a la presencia del grupo carbonilo, a causa del efecto inductivo generado<sup>23</sup>.

Los enlaces formados con los metales de transición pueden tener varias consecuencias dentro del espectro FTIR, las cuales son: desplazamiento de las bandas de absorción (aumento o disminución en su frecuencia), contracción y/o incremento en la intensidad de las bandas de absorción y/o aparición de nuevas bandas<sup>24</sup> (como se observa en la **Figura 13**). Para denotar la presencia del cobalto hay que acotar la aparición de bandas características del compuesto que no aparecen en su forma de benzoato de sodio, los cuales se encuentra en  $1710\text{ cm}^{-1}$ ,  $1260\text{ cm}^{-1}$ ,  $1125\text{ cm}^{-1}$  y  $660\text{ cm}^{-1}$ ; para ambos compuestos se puede observar el estiramiento del grupo carbonilo



(C=O) a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , pero para el dibenzoato de cobalto hay dos grupos C=O y el benzoato de sodio solo uno (ver molécula [A] y [C] de la **Figura 11**), siendo la diferencia más notable entre ambos espectros, es la banda que aparece en  $1710\text{ cm}^{-1}$  en la **Figura 13 (a)**, la cual representa el estiramiento asimétrico del grupo carbonilo del benzoato de cobalto.

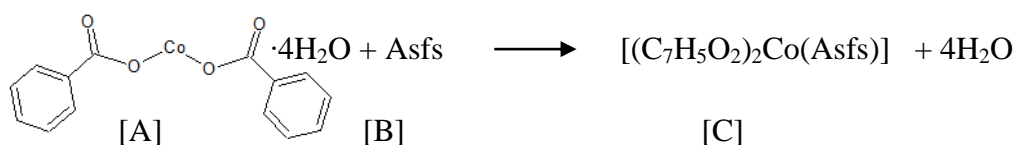


**Figura 13.** Espectros FTIR del (a) benzoato de cobalto (II) tetrahidratado y (b) benzoato de sodio.

### 4.3 Adición del benzoato de Co a los asfaltenos.

El proceso mostrado en la sección 3.2.3, con y sin la adición del benzoato de Co tuvo los siguientes resultados, mostrados en la **Tabla 6**. La relación asfaltenos-benzoato de Co añadido en masa, fue de 1:1 (benzoato de Co:asfaltenos) para Guafita, y para Ayacucho la relación fue de 1:8, seleccionados de forma aleatoria, habiendo una gama infinita de posibilidades, teniendo en cuenta esta proporción en el estudio de los mismos.

En la **Figura 14**, se muestra uno de los posibles productos de la reacción, utilizando su relación estequiométrica para determinar el rendimiento aproximado de la reacción.



**Figura 14.** Reacción propuesta de los asfaltenos (Asfs) con el benzoato de cobalto (II) tetrahidratado.

De acuerdo a la reacción mostrada en la **Figura 14**, fue calculado el rendimiento de la reacción, siendo de un 96 % para Ayacucho y un 115 % para Guafita, mostrando una mayor efectividad de la adición del benzoato de Co para Guafita, lo cual será discutido en la sección 4.3.3.3.2; aunque también se debe a que la base de cálculo tomada, es asumiendo una masa molecular de 1000 g/mol, pudiendo indicar que para Guafita conste de una masa molecular menor a la seleccionada. Actualmente el intervalo de masas moleculares promedio de los asfaltenos se encuentra aproximadamente entre 500 g/mol y 1000 g/mol.

Los resultados mostrados en la **Tabla 6**, indica cambios físicos a los asfaltenos tanto la adición del benzoato de Co, como el tan solo someterlos al proceso mostrado en la sección 3.2.3. Posibles moléculas de H<sub>2</sub>O y/o THF atrapadas en los asfaltenos, esto debido al aumento en la masa final obtenida que se muestra en la **Tabla 3A** (ver apéndice).

Los asfaltenos utilizados durante el proceso, entraron tanto en contacto con el THF durante el reflujo, como con el agua en la etapa final de lavado antes del secado en el Schlenk. Se indica de la posibilidad de la presencia de alguna de estas moléculas en

los asfaltenos, donde puede haber quedado atrapada alguna de ellas, haciendo aumentar la masa del producto final de forma apreciable, así como lo muestra en los asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho; en los asfaltenos del crudo Guafita no es apreciable, debido a la baja cantidad en masa usada para el proceso, por lo tanto las pérdidas eran más notables en el cálculo final.

**Tabla 6:** Apariencia física de los asfaltenos obtenidos de los crudos Guafita y Ayacucho.

Observaciones	Crudo					
	Guafita			Ayacucho		
	Asfs	Asfs-THF	Asfs-THF-benzCo	Asfs	Asfs-THF	Asfs-THF-benzCo
<b>Apariencia</b>	Coloración marrón oscuro, aspecto arenoso.	Formación de pequeñas láminas de color negro brillante.	Marrón un poco más oscuro que el original, arenoso.	Color negro opaco, arenoso.	Color negro brillante, aspecto sólido no arenoso, en forma de espuma.	Color negro brillante, superficie dura.

**Asfs** (asfaltenos puros sin modificación), **Asfs-THF** (asfaltenos sometidos al proceso de la sección 3.2.3 sin adición del benzoato de Co) y **Asfs-THF-benzCo** (asfaltenos sometidos al proceso de la sección 3.2.3).

#### 4.3.1 Análisis de composición elemental de los asfaltenos

En la **Tabla 7** se muestran los resultados obtenidos del AE para cada uno de los tipos de asfaltenos de Ayacucho y Guafita.

**Tabla 7:** Composición elemental de los asfaltenos obtenidos.

Crudo	Asfaltenos	Porcentaje (%)					H/C
		N	C	H	S	O*	
Guafita	Asfs	1,330	84,345	7,290	2,706	4,329	1,03
	Asfs-THF	1,340	84,490	7,656	2,886	3,628	1,08
	Asfs-THF-benzCo	0,450	47,050	4,570	2,189	45,741	1,16
Ayacucho	Asfs	1,370	80,80	7,519	5,639	4,672	1,11
	Asfs-THF	1,160	73,240	7,575	4,929	13,096	1,23
	Asfs-THF-benzCo	0,920	59,575	5,851	4,440	29,215	1,17

\*Obtenido por diferencia.

Una de las diferencias entre los asfaltenos puros sin modificar pertenecientes a Guafita y los de Ayacucho, es su contenido de azufre, donde es próxima al doble de su cantidad para Ayacucho con respecto a Guafita. Este parámetro nos habla un poco del

origen de estos crudos, donde para Ayacucho que posee un porcentaje más alto de S, indica condiciones particulares de ambiente de sedimentación, el cual se formó con: mayor abundancia de sulfato en agua (agua de mar); en condiciones anóxicas en la cual predominan en la interface agua-sedimentos, promoviendo la reducción microbiana del sulfato por la acción de bacterias sulfatos-reductoras; y la concentración de Fe reactivo en sedimento no es suficientemente abundante para precipitar la mayoría del  $H_2S$  producido por los microorganismos (formación de pirita,  $FeS_2$ )<sup>18</sup>.

Otro aspecto es la relación H/C, el cual es más bajo para Guafita, indicando ser más aromático que los asfaltenos contenidos en Ayacucho.

En la **Tabla 7**, se muestra un aumento en la relación H/C en las muestras identificadas como Asfs-THF, indicando una disminución de su aromaticidad, debido a que el THF no es una molécula aromática, y al estar presente en los asfaltenos, aumenta la cantidad de O (un solo átomo), C (4 átomos) y H (8 átomos), mostrando mayor proporción de hidrógenos presentes por cada carbono (2H:1C), por ende la relación H/C va aumentando.

Para los Asfs-THF-BenzCo, hay un aumento en la relación H/C, debido a la inserción del benzoato de Co, generando saturaciones en las moléculas asfálticas, disminuyendo su aromaticidad, transformando zonas aromáticas de la molécula en alifáticas.

En la columna señalada como O\* de la **Tabla 7**, no solo se expresa la cantidad de oxígeno, también se cuantifica el porcentaje de metales presentes, ya que este último parámetro es obtenido por la diferencia restante de un 100 % m/m del sólido sometido al AE, reflejando en ese parámetro la cantidad de O y metales en los asfaltenos. Obteniendo un valor porcentual inicial del Co añadido, el cual se determina con mayor exactitud en la sección 4.3.2. Adicionalmente en una previa investigación realizada por García V. y López F.<sup>26</sup>, encontraron que los asfaltenos que presentaron menor relación H/C tuvo un mayor aumento en el % de oxígeno con respecto al otro de mayor relación H/C.

Parte de los demás elementos analizados disminuyen significativamente a raíz de la presencia del Co, generando un aumento mayor en el parámetro O\*.

#### 4.3.2 Cuantificación del Co a través de la EAA

En la **Tabla 8**, se reportan las concentraciones de Co en los asfaltenos.

**Tabla 8:** Concentraciones de Co en los asfaltenos en mg/kg.

Crudo	Asfaltenos	Concentración (mg/kg de asfaltenos) $\pm \Delta E$
Ayacucho	Asfs	$56 \pm 13$
	Asfs-THF-benzCo	$1858 \pm 189$
Guafita	Asfs	$62 \pm 7$
	Asfs-THF-benzCo	$9628 \pm 209$

$\Delta E$  = incertidumbre

En la **Tabla 8**, se determina la presencia de Co en los asfaltenos de los crudos Ayacucho y Guafita, donde en los identificados como Asfs, sus valores son muy cercanos entre sí. En cuanto a los asfaltenos Asfs-THF-benzCo, se determina una concentración alta de Co, dando valores más altos para Guafita, debido a la relación benzoato de Co:asfaltenos empleada en la sección 4.3.

Estos resultados nos confirman, que el metal se encuentra dentro de la matriz asfáltica.

### 4.3.3 Cambios en los asfaltenos

Los asfaltenos al ser sometidos al proceso 3.2.3 con y sin la adición del benzoato de cobalto, se pudieron observar cambios físicos notables. Los cambios estudiados en esta sección serán: punto de descomposición térmica, estabilidad en una mezcla heptol (heptano-tolueno), conductancia, los espectros generados a través del RMN-<sup>1</sup>H y el FTIR.

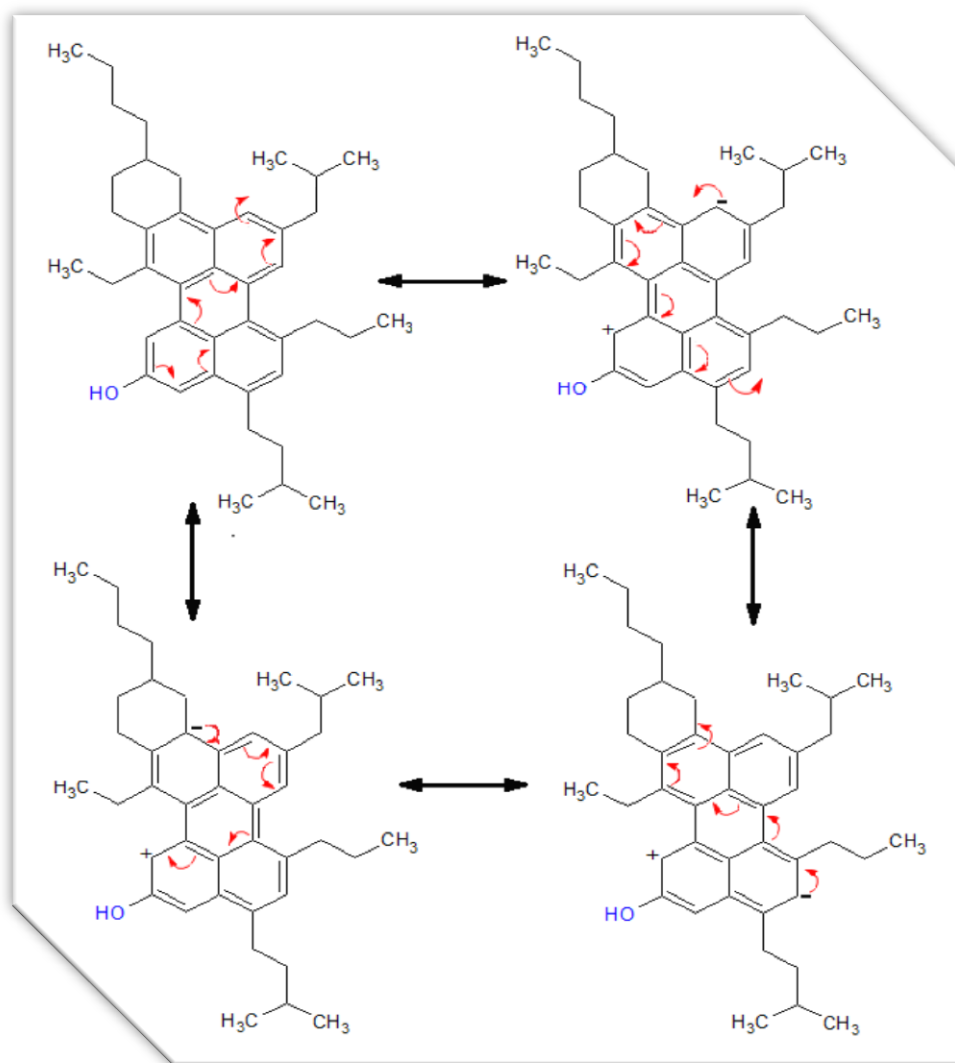
#### 4.3.3.1 Evaluación de la conductancia

Los valores de conductancia están reportados en la **Tabla 9**.

**Tabla 9:** Conductancia generada por el benzoato de Co sintetizado, y en los asfaltenos Asfs, Asfs-THF y Asfs-THF-benzCo, correspondientes a los crudos Guafita y Ayacucho.

Crudo	Sustancia	Conductancia (μS)			Notas
		Inicial	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	
Ayacucho	Asfs	0.032	0,105	0,305	La conductancia inicial, es la que se reporta con el THF solo, midiendo a una temperatura de 25 °C. C <sub>1</sub> es una concentración de 0.015 g/mL y C <sub>2</sub> , una concentración de 0.04 g/mL.
	Asfs + benzoato de Co		0,435	0,638	
	Asfs-THF		0.154	0.185	
	Asfs-THF-benzCo		0,048	0,064	
Guafita	Asfs		0,176	0,256	
	Asfs + benzoato de Co		0,345	0,467	
	Asfs-THF		0.099	0.113	
	Asfs-THF-benzCo		0,058	0,076	
-	Benzoato de Co		0,053	0,070	

Al observar los valores de conductancia generados por los asfaltenos Asfs, indica la presencia de especies que generan dicho efecto como las moléculas aromáticas, las cuales tienen la particularidad de poseer electrones deslocalizados que favorecen notablemente la conducción a través de ellas<sup>29</sup>, lo que los grupos funcionales presentes allí también aportan con ese efecto, deslocalizando la carga en las moléculas a través de sus estructuras de resonancia aumentando la movilidad de los electrones en el medio, como lo muestra la **Figura 15**, donde se hace uso de una de las moléculas que aparecen en la **Figura 2**, dando un ejemplo de las posibles estructuras de resonancia.

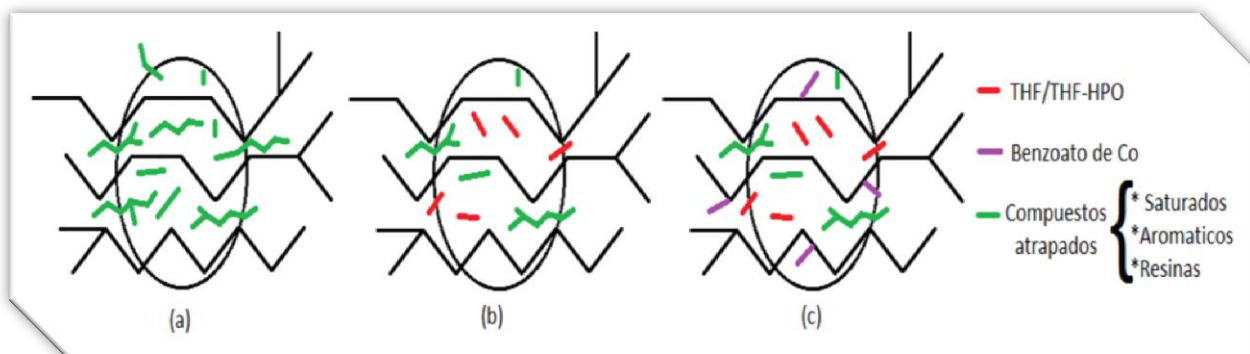


**Figura 15.** Algunas estructuras de resonancia para una forma de asfalteno hipotética.

Para los asfaltenos Asfs + benzoato de Co, se nota un aumento en la conductancia entre más concentrada este la muestra, hay que señalar que no se colocaron a reaccionar, solo homogeneizar usando como medio disolvente al THF, es de esperarse un mayor aumento de la conductancia debido a la libre interacción entre los grupos aromáticos pertenecientes al benzoato de cobalto y a los asfaltenos en la disolución, por medio de la interacción  $\pi$ - $\pi$ , facilitando un poco más la movilidad de los electrones.

Para los asfaltenos Asfs-THF; se observa una disminución de la conductancia, esto puede ser indicativo de que el reflujo con el THF ha extraído compuesto atrapados presentes en el coloide asfáltico (**Figura 16**) que generaban parte de la conductancia en su forma original. Aun, si hubiese quedado THF atrapado como fue mencionado

anteriormente (este experimento se realizó con THF como disolvente), el cual no es un inhibidor de conductancia, midiendo la misma para este disolvente al inicio de cada ensayo para la medición de este parámetro. Mostrando como medición inicial en la **Tabla 9**, la conductancia generada por el THF.



**Figura 16.** Modelos coloidales para los asfaltenos; (a) Asfs, (b) Asfs-THF y (c) Asfs-THF-benzCo.

Hay que señalar que el THF es protofílico<sup>30,31</sup> (capaz de aceptar protones), dado a los pares de electrones no compartidos del átomo de oxígeno que le dan características de base de Lewis, pudiendo hacer cambios en los asfaltenos, retirando algunos iones hidrogeno ( $H^+$ ) suficientemente lábiles, como puede ocurrir con grupos funcionales carboxílicos, fenoles o pirroles, que pueden estar presentes en los asfaltenos, y al retirarlos generaría ciertas alteraciones en las moléculas.

Para los asfaltenos Asfs-THF-benzCo, se observa una disminución de la conductancia. Sabemos que el benzoato de Co como los asfaltenos Asfs y Asfs-THF, generan conductancia, mostrado en la **Tabla 9**, e incluso la conductancia aumenta en mayor proporción cuando se adicionan en forma combinada sin reaccionar. Pero, para este caso, no se aprecia el mismo fenómeno, señalando un cambio. El Co al entrar en contacto con un compuesto rico en electrones, como lo es la zona aromática de los asfaltenos y los grupos funcionales que lo rodean, los cuales sus electrones son desapareados, tiene esa alta probabilidad de coordinarse con alguno de ellos. Al coordinarse el Co con los ya mencionados, disminuye la conductancia a causa de que se generan saturaciones en las moléculas asfalténicas, decrecen las estructuras de resonancia y las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre el grupo benzoato y el centro aromático de los asfaltenos, por lo tanto, menor movilidad de los electrones.



#### 4.3.3.2 Estabilidad en una mezcla heptol (n-heptano y tolueno)

Los resultados de este UF, son presentados en la *Tabla 10*.

*Tabla 10: UF para los asfaltenos evaluados.*

Crudo	Asfaltenos	% Heptol
Guafita	Asfs	55
	Asfs-THF	N.D
	Asfs-THF-benzCo	N.D
Ayacucho	Asfs	61
	Asfs-THF	47
	Asfs-THF-benzCo	N.D

N.D : No Determinable

Para los asfaltenos Asfs, se observa una menor estabilidad en ese medio para Guafita, posiblemente se deba a que los asfaltenos Ayacucho poseen una relación H/C más alta que Guafita, generando estabilidad. Guafita al ser más aromático, incita a la interacción entre las moléculas de asfaltenos, enlaces  $\pi$ - $\pi$ , promoviendo la agregación entre partículas asfálticas y dando inestabilidad.

En los asfaltenos identificados con Asfs-THF, tienen menor estabilidad en el heptol, una fracción de los asfaltenos si se logran solubilizar en el tolueno (solubilizándose completamente el correspondiente a Ayacucho), mientras que otra permanece insoluble como ocurre para Guafita.

Esto aporta otro indicio más a la posibilidad de que las moléculas de THF hayan extraído compuestos atrapados encontrados en el coloide asfáltico como se representa en la *Figura 16*, las cuales hacen que su estabilidad disminuya. Observándose para ambos casos el mismo fenómeno de inestabilidad, pero los pertenecientes a Ayacucho, en un menor grado. Esto no se debe al THF atrapado, ya que tanto el tolueno como el THF son miscibles entre sí, mas no reaccionan entre ellos y ambos solubilizan a los asfaltenos con éxito, lo cual en si no debería afectar su solubilidad.

En los asfaltenos Asfs-THF-benzCo, ya floculaban sin la adición del n-heptano como sucedía con Guafita en el caso anterior, pero esta vez ocurría tanto para Guafita como para Ayacucho. Como se había mencionado anteriormente, la interacción del Co afecta ese centro aromático por medio de su coordinación. Esto genera inestabilidad en el disolvente (tolueno), perdiendo afinidad entre ambos componentes; además de lo

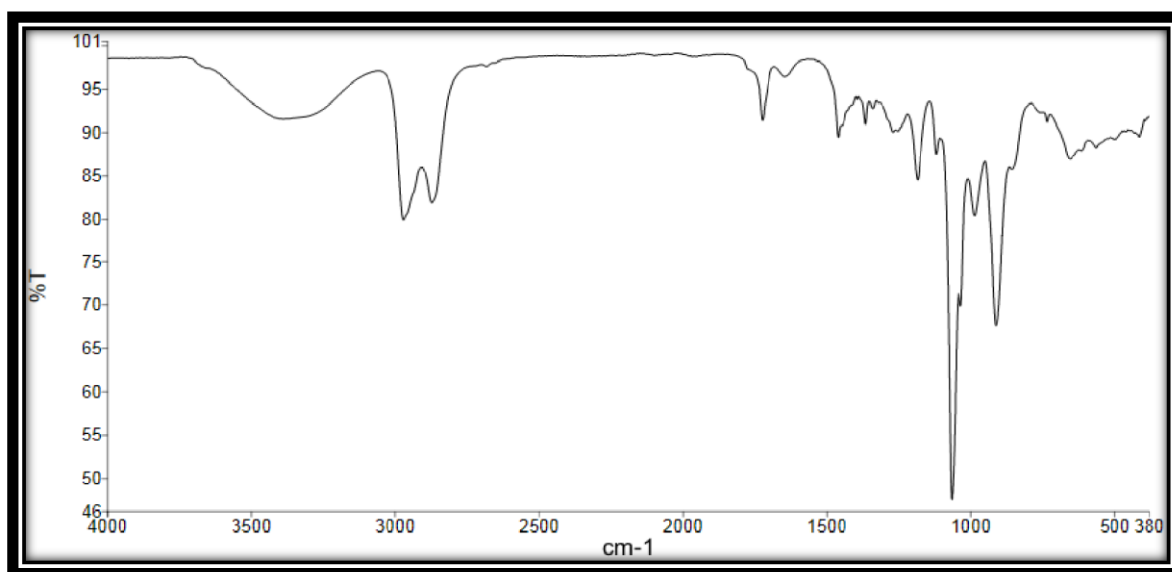
planteado en el párrafo anterior, de la posibilidad de extracción del THF de compuestos atrapados en el coloide asfáltico, las cuales mantenían al coloide con una mayor estabilidad.

Para este fenómeno hay que acotar también el parámetro de solubilidad de Hildebrand. De acuerdo a lo mostrado en la **Figura 3A** (situada en el apéndice), nos indica que al inicio el  $\delta_A$ , era  $\leq 21.5 \text{ MPa}^{0.5}$  aproximadamente, entonces, luego del reflujo con THF su parámetro de solubilidad ha variado, ya que parte de los asfaltenos no eran miscibles en el mismo, por lo tanto se necesitara de un disolvente que posea una mayor energía cohesiva. El  $\delta_A$  pasa a ser  $\geq 22 \text{ MPa}^{0.5}$ .

De acuerdo para el análisis de RMN- $^1\text{H}$ , los asfaltenos fueron disueltos en  $\text{CDCl}_3$  (cloroformo deuterado) para su análisis (ver sección 4.3.2.4), por lo tanto el intervalo en el cual se encuentra el  $\delta_A$  correspondiente a Asfs-THF y Asfs-THF-benzCo, es aproximadamente entre  $22.8 \text{ MPa}^{0.5}$  y  $22 \text{ MPa}^{0.5}$ , dando como opciones para disolver a los asfaltenos dentro de su parámetro de solubilidad al: acetato de etilo (EA), tricloroetileno (TCE), Benceno, THF y cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ).

#### 4.3.3.3 Elucidación de espectros FTIR

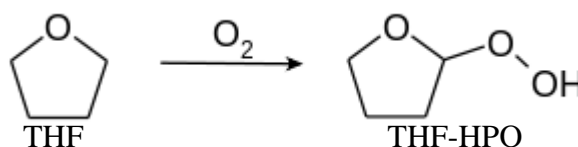
De forma inicial, se muestra a continuación el espectro FTIR del THF (**Figura 17**), ya que fue el disolvente que se usó para el proceso de modificación de los asfaltenos con el benzoato de Co.



**Figura 17.** Espectro FTIR del THF.

Banda reportada en  $1065\text{ cm}^{-1}$  como muestra en la **Figura 17**, es particular para los éteres esa tensión del enlace C-O. Ya en el intervalo entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ , región de la huella dactilar, se encuentran las bandas ejercidas por los enlaces C-H ( $1340\text{ cm}^{-1}$ ),  $-\text{CH}_2-$  ( $1485\text{ cm}^{-1}$ ), la torsión o deformación del O-H. Mencionando también las bandas en  $2873\text{ cm}^{-1}$  y  $2972\text{ cm}^{-1}$  característico de la tensión C-H generada por la hibridación  $\text{sp}^3$  en ese carbono<sup>32</sup>.

Hay un aspecto muy importante que hay que señalar de la **Figura 17**, son las bandas observada en  $3383\text{ cm}^{-1}$  y  $911\text{ cm}^{-1}$  las cuales corresponden al estiramiento del enlace O-H y el enlace O-O respectivamente<sup>25</sup>, cuyo ensanchamiento de banda correspondiente al estiramiento O-H, causado por la formación de puentes de hidrógeno intramolecular. Las bandas mencionadas pertenecen a un peróxido orgánico formado por el THF, esto se debe a que él es sensible a la presencia de aire, humedad y otras impurezas, reaccionando con las mismas como muestra la **Figura 18**, indicando la formación de un peróxido orgánico (en este caso hidropéroxido), llamado hidropéroxido tetrahidrofurano (THF-HPO).



**Figura 18.** Reacción del THF con oxígeno molecular<sup>33</sup>.

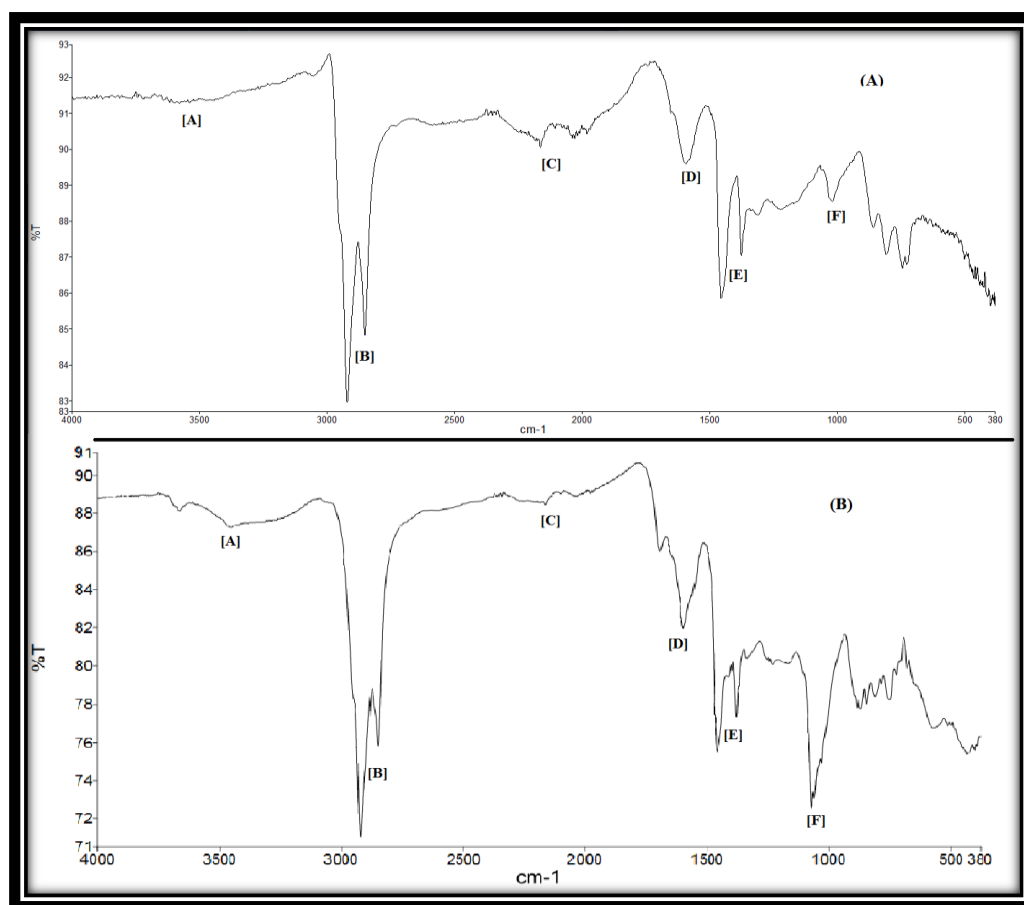
La formación de estos hidropéroxidos es común en sustancias inestables como el THF, ellos se auto-oxidan, generan este cambio en su composición química durante su almacenamiento, es por eso que el THF comercial es habitualmente estabilizado con Butilhidroxitolueno (BHT) el cual es un antioxidante sintético procedente de la industria petrolera<sup>33</sup>, pero aun así se van concentrando estos peróxidos orgánicos por medio de la destilación (fase con el rotaevaporador en el proceso 3.2.3).

#### 4.3.3.3.1 Asfaltenos Asfs y Asfs-THF.

En la **Figura 19**, se pueden observar los espectros FTIR de los asfaltenos Asfs de los crudos Ayacucho y Guafita, teniendo diferencias particulares para cada uno en las bandas mostradas.

Para comenzar, en ambos: se observan las bandas en  $2920\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  [B], de la tensión C-H generada por la hibridación  $\text{sp}^3$ ; por la forma en los picos entre  $1374\text{ cm}^{-1}$  y  $1494\text{ cm}^{-1}$  [E] son indicativos de las vibraciones de deformación angular de los

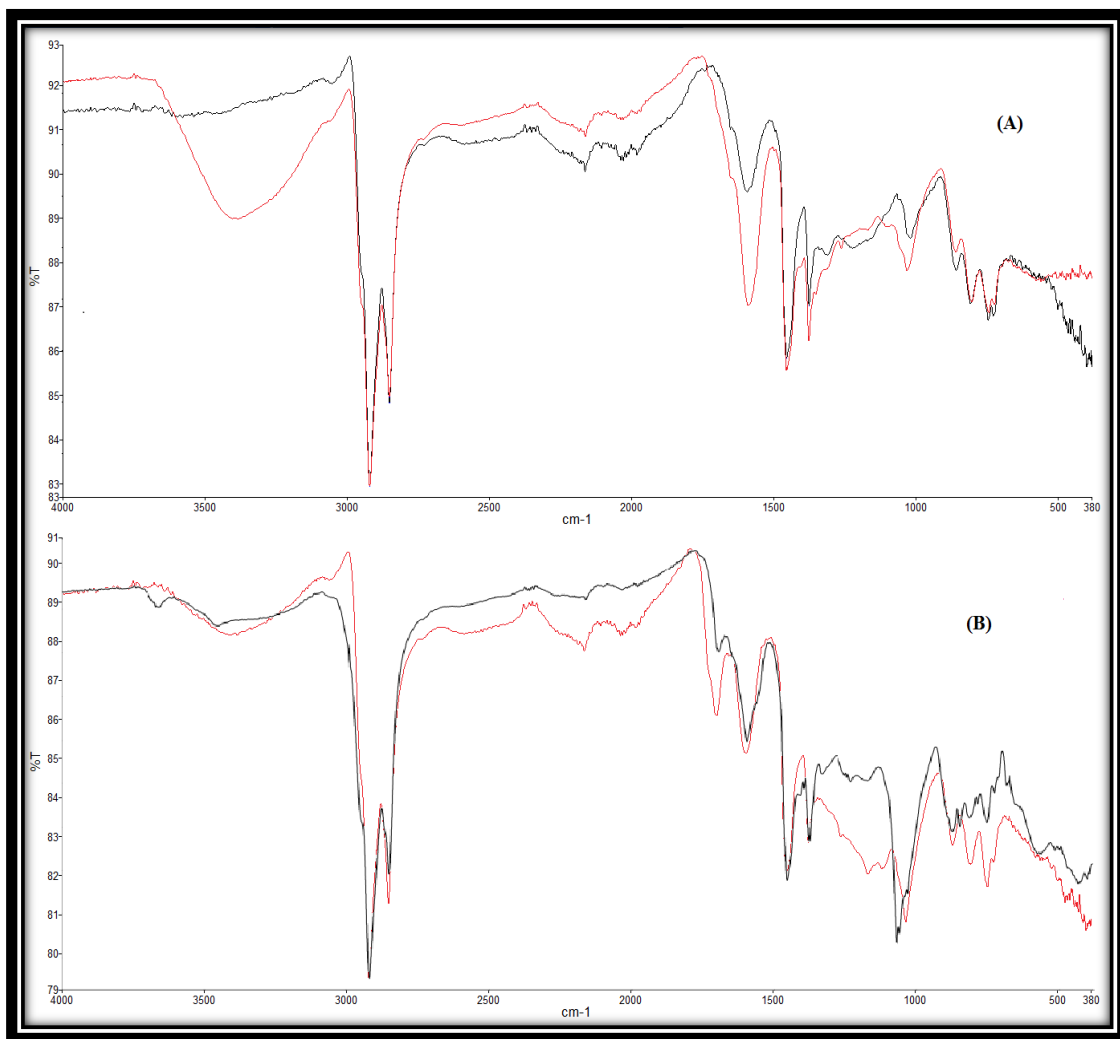
grupos  $\text{CH}_2$  y las absorciones de balanceo del grupo  $\text{CH}_3$  respectivamente<sup>34</sup>. En el intervalo  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $700\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las distintas bandas de absorción para el estiramiento del enlace C-H perteneciente a un anillo aromático<sup>25</sup>, en las que involucra por ejemplo: uno, dos, tres, cuatro y cinco átomos de hidrogeno adyacentes, los cuales poseen un sobretono entre  $2000\text{ cm}^{-1}$  y  $2500\text{ cm}^{-1}$  [C], más pronunciado en un caso que para otro, pero con la misma tendencia para ambos asfaltenos; aunque también podría señalar también en esa misma zona el estiramiento del enlace C-S, al igual que en el intervalo entre  $1380\text{ cm}^{-1}$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son bandas con intensidades entre débiles y medianas; adicionalmente en esas bandas se encuentra el estiramiento N-H para aminas secundarias que se encuentran en grupos alifáticos, las cuales son señales débiles<sup>23</sup>. El estiramiento C-N en sistemas aromáticos, como en el caso de tipo piridina que proyecta una banda cerca de  $1590\text{ cm}^{-1}$  [D], observable en ambos espectros, además de otras picos generados entre  $1250\text{ cm}^{-1}$  y  $1359\text{ cm}^{-1}$  que pudiesen haberse solapado con otras ya mencionadas<sup>32</sup>.



**Figura 19.** Espectros FTIR de los asfaltenos Asfs de los crudos Ayacucho (A) y Guafita (B).

Diferencias en las zonas de:  $3500\text{ cm}^{-1}$ - $3200\text{ cm}^{-1}$  [A], las cuales indica la presencia de iones  $\text{OH}^-$  libres (tensión O-H en  $3500\text{ cm}^{-1}$ ), por lo tanto habrá formación de puentes de hidrogeno, aunque también podría ser trazas de humedad; y en  $1066\text{ cm}^{-1}$  [F] perteneciente al estiramiento del enlace C-O, se observan unas intensidades bastante diferentes en ese punto, para el caso de Guafita hay una evidencia más notaria para evidenciar la presencia de grupos éter<sup>32</sup>.

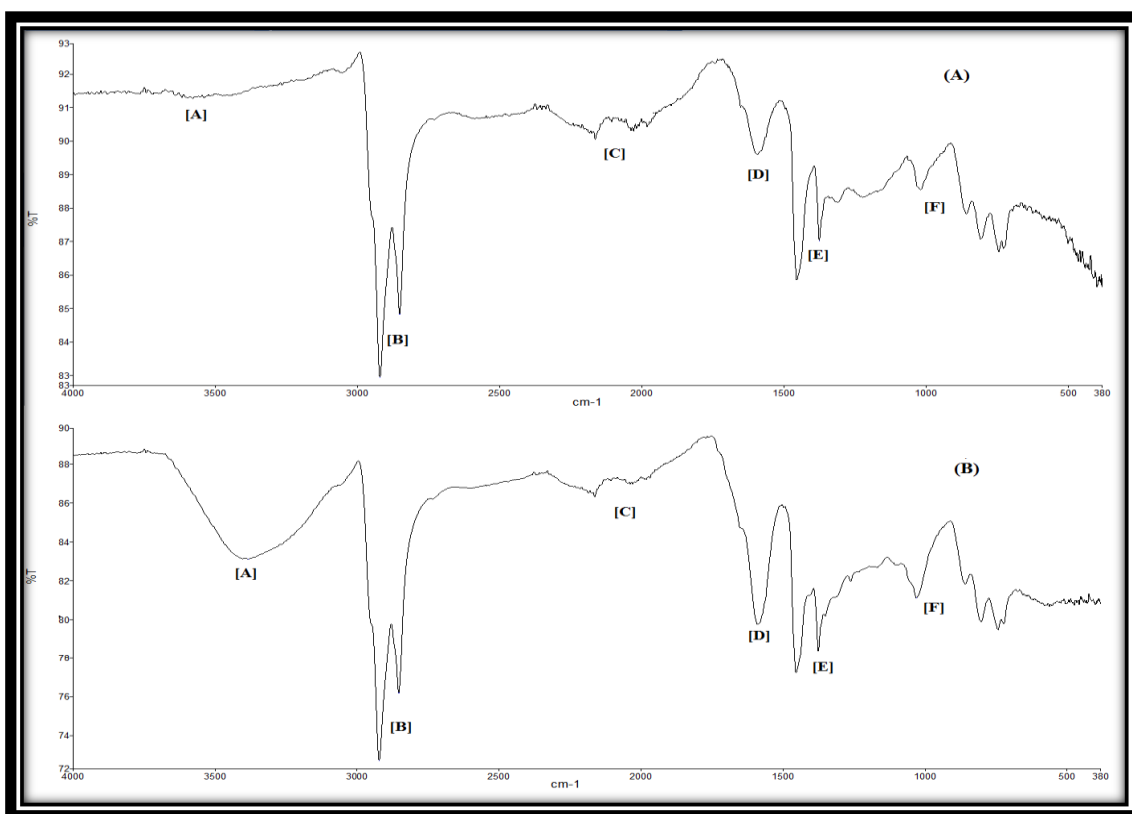
En el caso para los asfaltenos identificados como Asfs-THF, se pueden observar algunos cambios mostrados en la **Figura 20**, la cual fue solamente anexada con el fin de tener una mejor percepción de los cambios y grupos funcionales afectados, aunque los espectros como tal no se sobrepondrían de esa forma ya que difieren en sus intensidades. Algunas bandas mantienen su tendencia mientras que otras se ven afectadas, las cuales aparecen con mayor detalle en las **Figuras 21 y 22**.



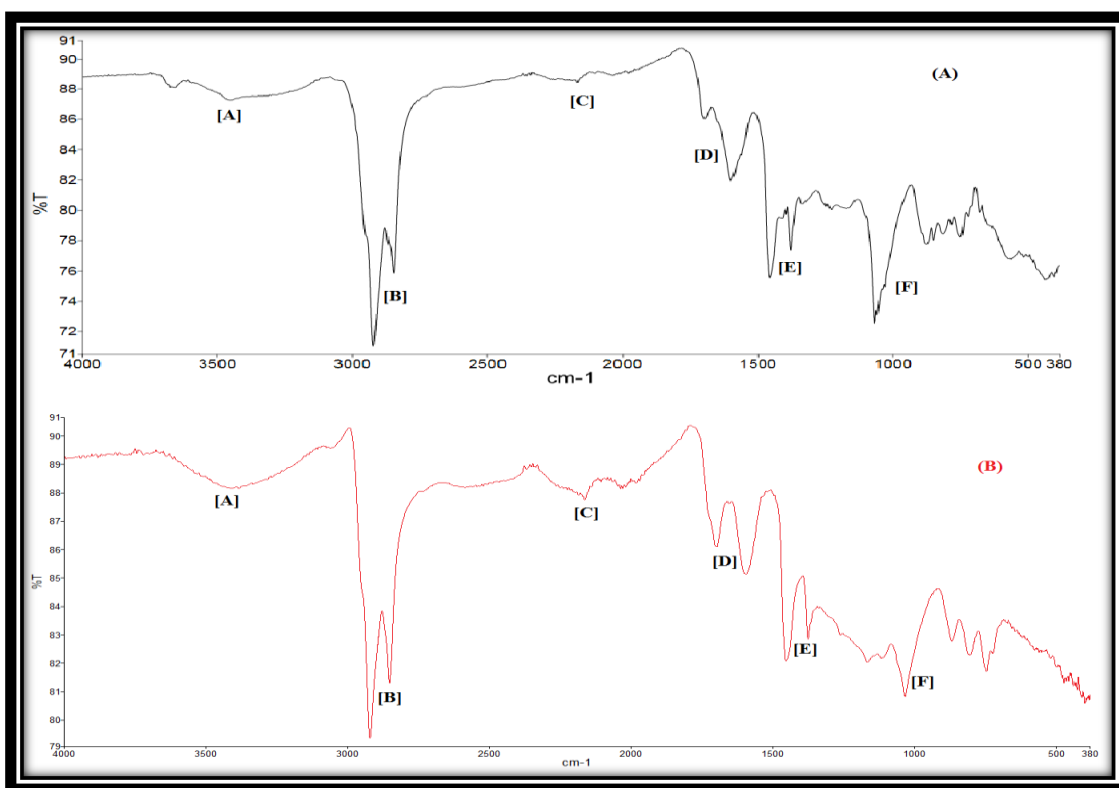
**Figura 20.** Espectros FTIR superpuestos para los asfaltenos Asfs (línea negra) y Asfs-THF (línea roja) de los crudos Ayacucho (A) y Guafita (B). NOTA: Intensidades no equivalentes entre espectros superpuestos.

Para Ayacucho (ver **Figura 21**), las zonas afectas son [A], [D] y la zona de huella dactilar (incluyendo a [F]). Para [A] se observa una banda ancha en la parte (B) de la **Figura 21**, dando un valor más preciso de  $3388\text{ cm}^{-1}$ , como era señalada para el disolvente utilizado (ver **Figura 17**) dando ese estiramiento del enlace O-H asociado al hidroperóxido, al igual que una mayor pronunciación del estiramiento C-O en  $1030\text{ cm}^{-1}$  observable en [F] (característico para éteres) además del resto de la zona de la huella dactilar ya que se incluye mayor presencia estiramientos, balanceos, tijereteos y deformación de los enlaces C-H, C-O, C-C y C-O-O; conllevando a una confirmación de la presencia de THF y/o su hidroperóxido, atrapado en los asfaltenos. Lo que nos lleva a la banda [D], la cual aumenta su intensidad tornándose más definida, donde compuestos tensoactivos antes presentes pudieron contraer la proyección de esas bandas<sup>24</sup>, así como se indicó antes la posibilidad del THF de retirar compuestos atrapados que eran parte de la matriz asfáltica, por lo tanto generando cambios en su estructura, evidenciándose en su espectro FTIR.

En los asfaltenos de Guafita (ver **Figura 22**), ocurre lo mismo que en Ayacucho, con diferencias más notables con respecto al espectro de los asfaltenos Asfs en [A] y en la zona entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ . En [A] se torna más definida la banda que en su forma original, debido al estiramiento del enlace O-H asociado al THF-HPO<sup>33,34</sup>, y el cambio en el intervalo  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  ocurre debido al estiramiento del enlace entre O-O correspondiente al THF-HPO formado. En las demás zonas ocurre igual que en Ayacucho, se ve un aumento de intensidad y mejor definición en las bandas en [C], [D], [E] y la zona de la huella dactilar; denotando la inclusión del THF con su hidroperóxido atrapado en los asfaltenos.



**Figura 21.** Espectros FTIR para los asfaltenos Asfs(A) y Asfs-THF (B) del crudo Ayacucho.

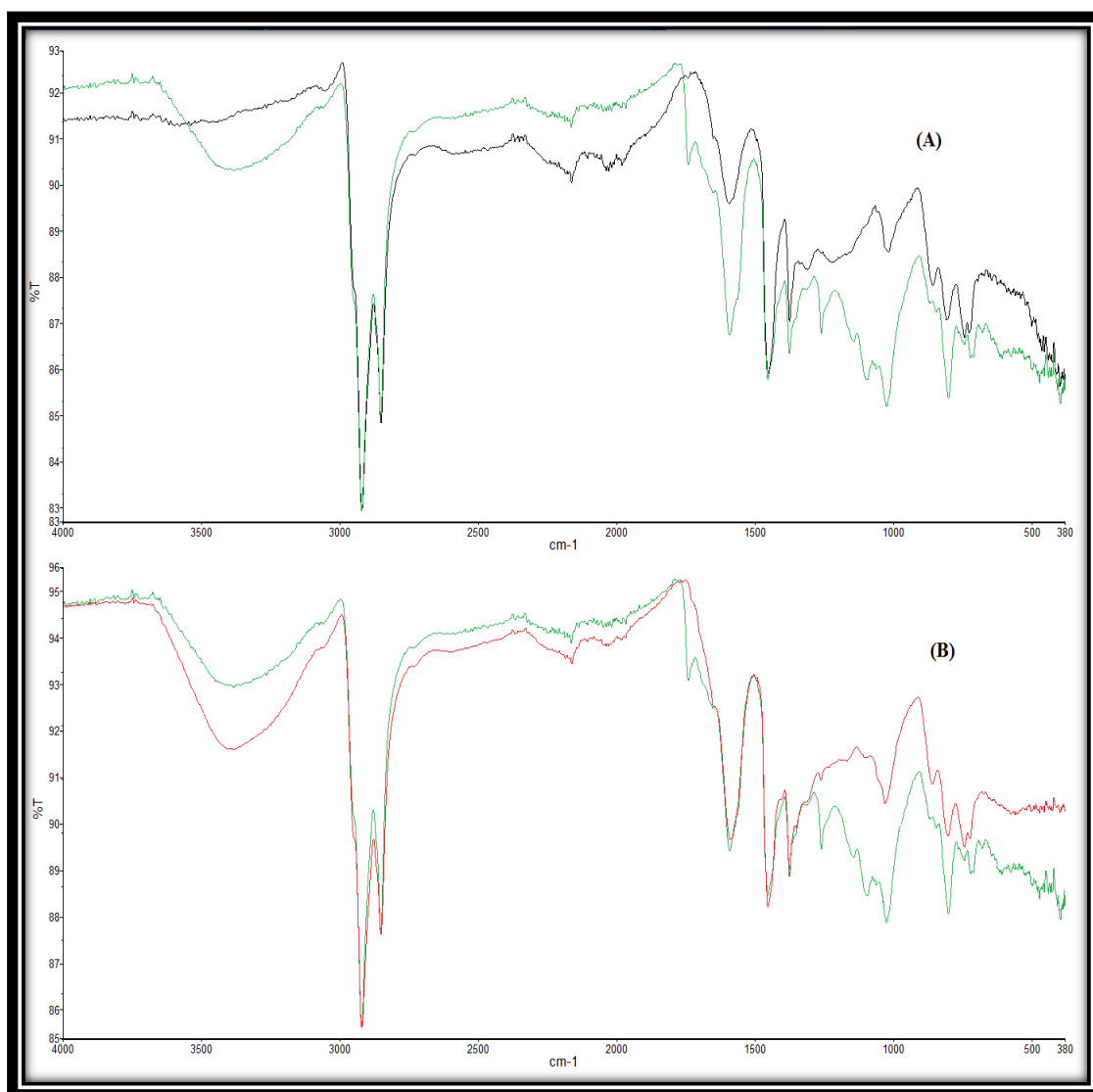


**Figura 22.** Espectros FTIR para los asfaltenos Asfs (A) y Asfs-THF (B) del crudo Guafita.

#### 4.3.3.3.2 Asfaltenos Asfs-THF-benzCo

Para los asfaltenos Asfs-THF-benzCo, se observan cambios notables con la inclusión del benzoato de Co, como lo muestran preliminarmente las **Figuras 23 y 24**, y con mayor detalle en la **Figura 27**.

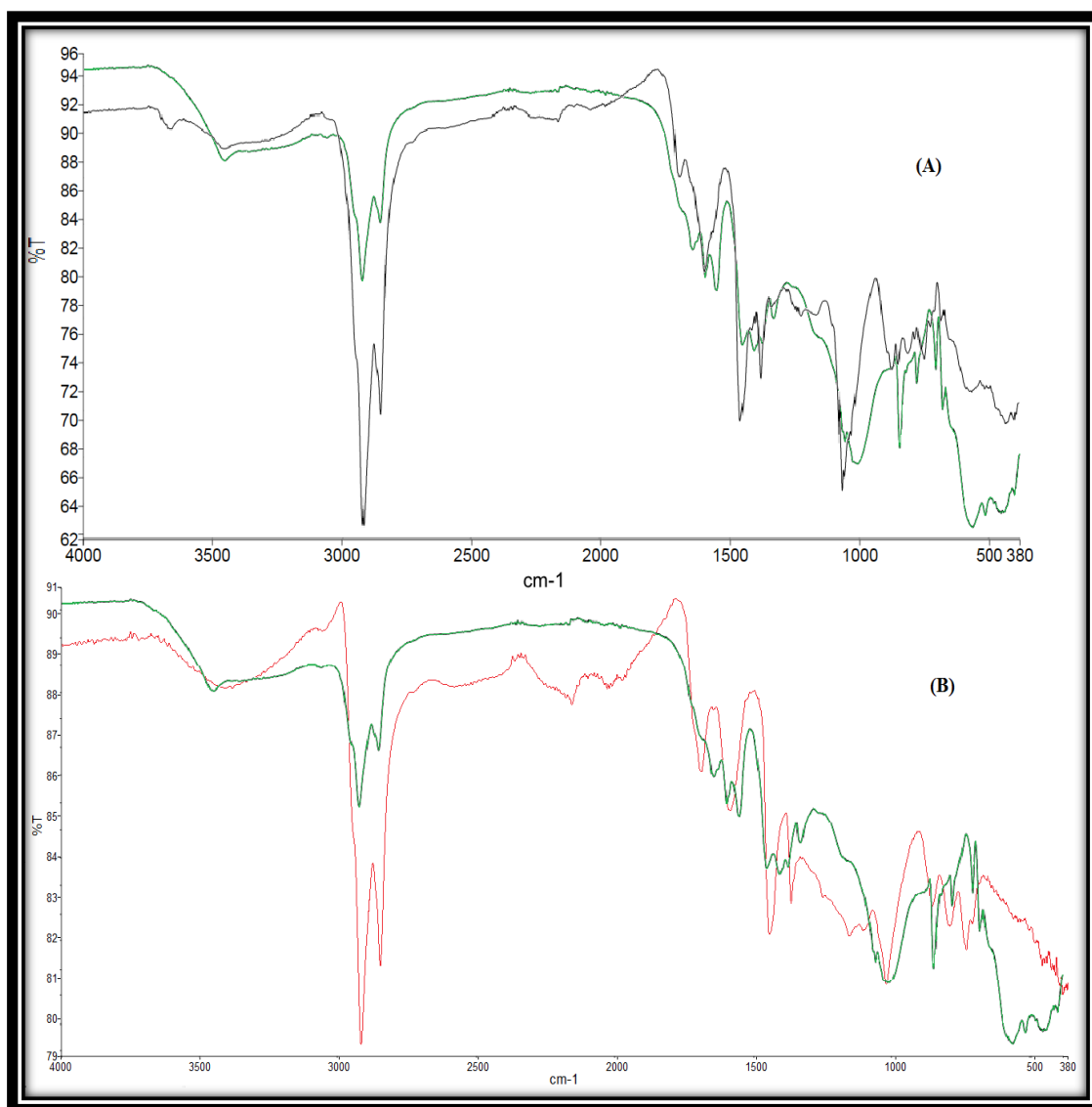
Ya se pueden observar a través de las **Figuras 23 y 24** varios cambios en sus espectros FTIR con la presencia del benzoato de Co, siendo más notables en la zona de la *huella dactilar* ( $600\text{ cm}^{-1}$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ ), donde ya algunas tendencias eran generadas a través del reflujo con THF como se mostraba anteriormente en la **Figura 20**, y se mantienen aún presentes como indica la parte **(B)** de las **Figuras 23 y 24**.



**Figura 23.** Espectros FTIR superpuestos para los asfaltenos: Asfs (línea negra) y Asfs-THF-benzCo (línea verde) (A); Asfs-THF (línea roja) y Asfs-THF-benzCo (B), del crudo Ayacucho.

NOTA: Intensidades no equivalentes entre espectros superpuestos.

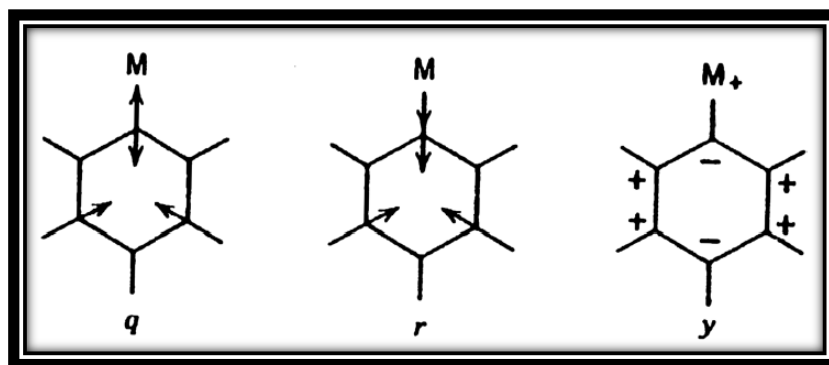




**Figura 24.** Espectros FTIR superpuestos para los asfaltenos: Asfs (línea negra) y Asfs-THF-benzCo (línea verde) (A); Asfs-THF (línea roja) y Asfs-THF-benzCo (B) del crudo Guafita.

*NOTA: Intensidades no equivalentes entre espectros superpuestos.*

Los estiramientos de los enlaces C-C, C-H y C-O, originan bandas de absorción que varían de forma muy ligera de una molécula a otra, dependiendo de los demás sustituyentes y su geometría<sup>32</sup>, cuyas frecuencias se encuentra de *la zona de la huella dactilar*<sup>32</sup>. También en esta zona se encuentran las vibraciones generadas a través de la interacción metal-fenil, siendo seis modos vibracionales los que genera esa interacción, pero de acuerdo a la zona del infrarrojo en la que se trabajó (debido a la capacidad de los equipos utilizados), son solo observables tres de ellas (*q*, *r* y *y*), como lo expresa la **Figura 25**, mientras que las otras se encuentran en el intervalo 400 cm<sup>-1</sup> y 100 cm<sup>-1</sup>, frecuencia alta<sup>24</sup>.



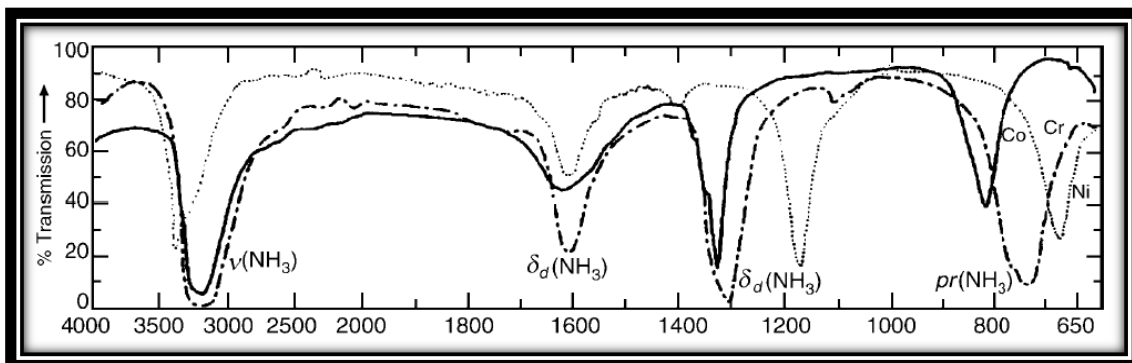
**Figura 25.** Modos vibracionales sensibles a la interacción metal-fenil<sup>24</sup>.

Esas bandas son sensibles al cambio de un metal, donde van cambiando progresivamente a bajas frecuencias a medida que aumenta la masa atómica en el mismo grupo de la tabla periódica. Observándose bandas características para cada molécula, acotando que es un enlace  $\sigma$  y solamente hay un metal enlazado al grupo fenil<sup>24</sup>.

El ligando benzoato es causante de este efecto también, ya que la ausencia de una fuerte interacción metal-ligando, deja al ion metálico con una significativa carga positiva residual y orbitales *d* parcialmente vacantes en el metal<sup>35</sup>. Adicionalmente el grupo benzoato interactúa con el centro aromático de los asfaltenos, aumentando las interacciones  $\pi$ - $\pi$  haciéndolo un ligando más lábil. Entonces el Co con orbitales disponibles, actuando como un ácido de Lewis<sup>35</sup>, y en la presencia de grupos funcionales que poseen electrones desapareados, como lo son aquellos que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre (ver sección 2.2.2), además de los grupos aromáticos, tiende a interactuar fácilmente con ellos ya que es una zona rica en electrones, formando enlace(s).

Adicionalmente el Co, al momento de formar parte de la matriz asfáltica al enlazarse a un grupo nitrado, azufrado, oxigenado o en alguno de los átomos adyacentes a alguno de estos grupos, genera una contracción y/o aumento en la intensidad de algunas bandas de absorción en el espectro FTIR (también un desplazamiento de banda) como puede observarse en la **Figura 26**, la cual se coloca como ejemplo para compuestos nitrogenados, cuyas vibraciones N-H son afectadas por: coordinación y el efecto del contraíón. Por coordinación, el enlace N-H se debilita y disminuye la frecuencia del estiramiento, entre más fuerte sea el enlace M-N (M = metal) se debilitara el enlace N-H, por ende menor será la frecuencia; y para el efecto del

contraición, hace que el enlace N-H se debilite por la formación del enlace N-H-X (X = halógeno), proyectando sus bandas a menor frecuencia. La deformación y el *rocking* pasan a frecuencias más altas, siendo el *rocking* el más sensible a este efecto<sup>24</sup>.



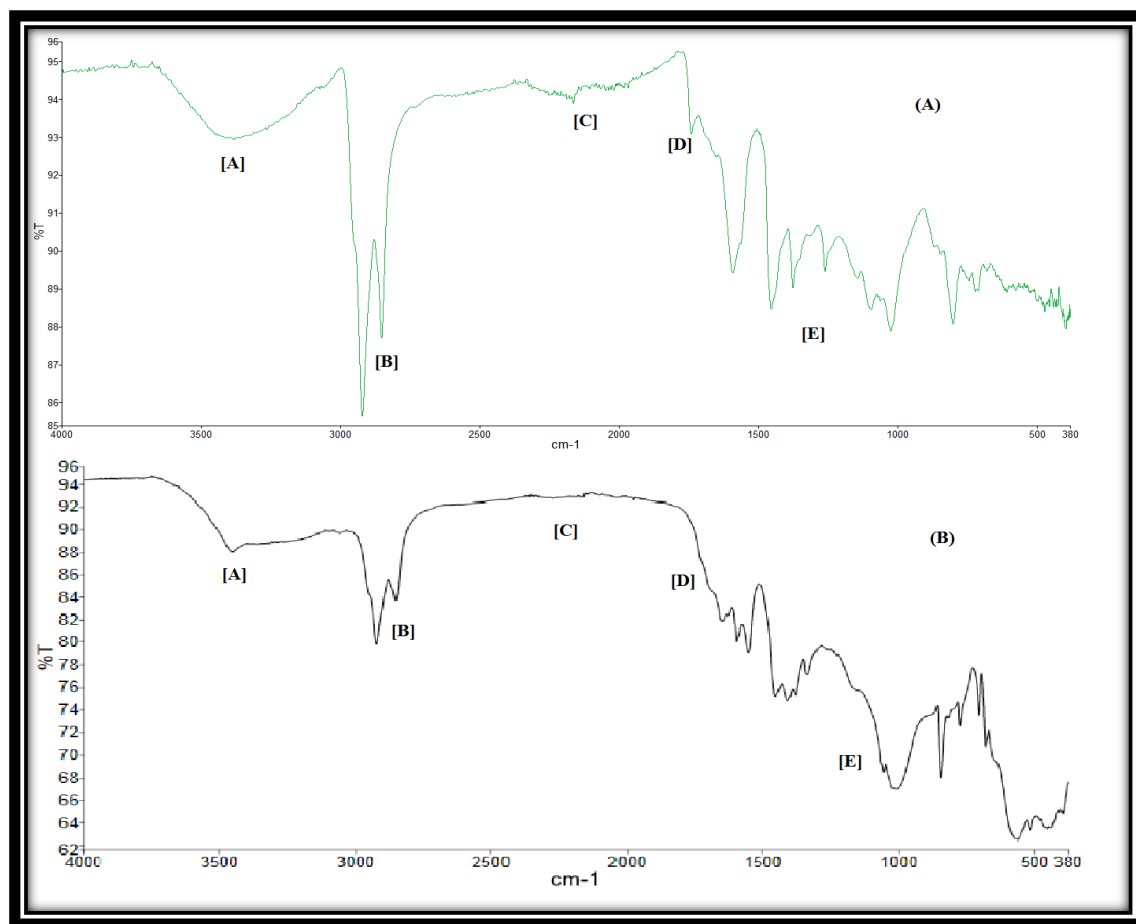
**Figura 26.** Espectros infrarrojos de complejos hexamínicos:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (línea sólida),  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (línea y punto), y  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  (línea punteada)<sup>24</sup>. Deformación degenerada entre  $1650\text{ cm}^{-1}$  y  $1550\text{ cm}^{-1}$ , deformación simétrica entre  $1370\text{ cm}^{-1}$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ , y vibración *rocking* entre  $950\text{ cm}^{-1}$  y  $590\text{ cm}^{-1}$ .

En las **Figuras 21, 22 y 27**, se nota dicho efecto con mayor énfasis en la *zona de la huella dactilar*, solapándose varias señales ya que no solo se encuentran las bandas de absorción de los enlaces antes dicho, cuyas deformaciones, vibraciones, flexiones y estiramientos se encuentran representadas allí, sino también esas mismas señales pero afectadas por la presencia del Co.

La presencia del THF también afecta el proceso, ya que tienen la capacidad de coordinarse con el Co<sup>35</sup>, teniendo consigo dos pares de electrones desapareados en el átomo de oxígeno, al igual que el THF-HPO, generando puentes de hidrogeno, ensanchando las bandas de absorción pertenecientes al enlace O-H, además de la inclusión de nuevas bandas como el estiramiento del enlace O-O, el cual se encuentra entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ <sup>25</sup>.

En la **Figura 27**, se puede observar que para Guafita los cambios son más notables que en Ayacucho, dando un indicativo de una posible saturación o sobresaturación del benzoato de Co añadido, donde las intensidades de las bandas en la zona de la huella dactilar se proyectan altamente, siendo una zona afectada por el metal (dicho anteriormente) el cual es un sitio donde se muestran todas las bandas generadas por el grupo benzoato, aumentando en cantidad los: estiramientos, deformaciones, flexiones y tensiones de los enlaces pertenecientes al benzoato de Co agregado como lo

son C-H, C=C, C-O y C-C (incluyendo también para grupos aromáticos substituidos donde su banda fundamental se encuentra en el intervalo entre  $885\text{ cm}^{-1}$  y  $752\text{ cm}^{-1}$ , sus sobretonos en el intervalo entre  $1770\text{ cm}^{-1}$  a  $1399\text{ cm}^{-1}$ , y entre  $2655\text{ cm}^{-1}$  a  $2098\text{ cm}^{-1}$ ), haciendo que aumente la intensidad en sus señales, solapando algunas ya existentes antes de la adición del benzoato de Co. Prestando atención en la **Figura 13**, donde las grandes señales ejercidas por el compuesto de Co se encuentran en los intervalos de frecuencia entre:  $1620\text{ cm}^{-1}$  a  $1590\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590\text{ cm}^{-1}$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1470\text{ cm}^{-1}$  a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , y  $705\text{ cm}^{-1}$ , notables para ambos espectros FTIR de los asfaltenos Asfs-THF-benzCo. Las frecuencia de vibración asimétrica y simétrica del enlace Co-C, las cuales se encuentran entre  $1081\text{ cm}^{-1}$  y  $456\text{ cm}^{-1}$ ; y entre  $680\text{ cm}^{-1}$  y  $414\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (los intervalos señalados varían dentro de esos mismos intervalos de acuerdo al metal enlazado al C), también se proyectan en esa zona.



**Figura 27.** Espectro FTIR de los asfaltenos Asfs-THF-benzCo de los crudos Ayacucho (A) y Guafita (B).

En el intervalo [C] mostrado en la **Figura 27**, en Ayacucho no se observan cambios, pero para Guafita ya no son perceptibles esas señales, debido al aumento en la

intensidad de las bandas antes mencionadas, lo que hace que las demás bandas de absorción de las cuales no hay modificaciones ni adiciones, se vean menos intensas en el espectro FTIR. La adición del benzoato de Co, al aumentar cuantitativamente en la matriz asfáltica estas bandas y no las demás restantes, genera que no estén a la par con las demás señales, viéndose menos intensas con respecto a las otras. Ocurre el mismo efecto en [B], en los cuales allí se muestra la tensión C-H generada por la hibridación  $sp^3$ , las cuales no forma parte de la molécula de benzoato de Co añadida; y también eso sucede en [D], en la parte (A) se observa la presencia del estiramiento del grupo carbonilo (C=O) que se encuentra en la molécula del benzoato de Co, mostrándose una señal medianamente débil, tal cual se mostraba en la **Figura 13**, correspondiendo el estiramiento asimétrico del C=O, donde para (B) no es observable esa banda característica, además de ser solapada por otras más intensas.

#### **4.3.3.4 Elucidación de espectros RMN- $^1H$**

Al observar los espectros mostrados en las **Figuras 28, 29 y 31**, muestran el área de integración de 0 ppm a 4 ppm, el cual es correspondiente a los protones alifáticos, subdividiéndose en tres intervalos correspondientes a los hidrógenos en posición alfa ( $H_\alpha$ ) están entre 4 ppm y 2 ppm, en posición beta ( $H_\beta$ ) entre 2 ppm y 1 ppm, por último en posición gamma ( $H_\gamma$ ) entre 1 ppm y 0 ppm. En el caso para los protones aromáticos se encuentran en el intervalo de 7 ppm a 9 ppm.

Al elucidar las señales generadas en los espectros, se puede indicar de forma preliminar que: en el punto de 0 ppm se encuentra el patrón de referencia utilizado<sup>32</sup>, mientras que en 7.3 ppm se encuentra la señal del disolvente empleado ( $CDCl_3$ )<sup>32</sup>. Las señales mostradas entre 0 ppm a 6 ppm se puede apreciar que no hay una definición clara de los picos representados en esa área, esto es debido al solapamiento de todas las señales encontradas allí, de baja, mediana y alta intensidad. Los asfaltenos al ser estructuras complejas de distintas formas y tamaños (hay una gran variedad), donde todos coinciden en tener un centro aromático, cadenas lineales y/o ramificadas, acompañados también de alicíclicos y heterociclos, en una misma estructura; hace que se generen distintas señales y desdoblamientos de los protones que se encuentran cercanos entre sí, sucediendo todo eso en un mismo intervalo, generando múltiples picos solapándose entre sí.

Para los espectros de los asfaltenos Asfs, mostrada en la **Figura 28** y de acuerdo a lo mostrado en la **Tabla 11**, es coherente que la cantidad de protones aromáticos sea

menor a los alifáticos, esto es debido a que los anillos aromáticos poseen menor cantidad de protones, adicionalmente los asfaltenos son representados por centro aromáticos con ramificaciones lineales y/o cíclicas, lo que disminuye la cantidad de los protones aromáticos y aumenta los alifáticos.

**Tabla 11:** Cuantificación de las áreas representadas por los RMN-<sup>1</sup>H de los asfaltenos pertenecientes a los crudos Guafita y Ayacucho.

Crudo	Asfaltenos	<sup>1</sup> H-alifáticos			<sup>1</sup> H-aromáticos			<sup>1</sup> H*	n
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Compuesto	Disolvente	%		
Guafita	Asfs	1.73	6.27	2.00	1.17	0.12	11.7	-	6
	Asfs-THF	1.86	5.92	2.22	1.16	0.07	11.6	0.03	5
	Asfs-THF-benzCo	2.44	6.01	1.55	0.84	0.61	8.4	0.19	4
Ayacucho	Asfs	1.92	6.14	1.93	1.05	0.11	9.5	-	5
	Asfs-THF	2.23	5.85	1.91	0.99	0.14	9.0	0.64	4
	Asfs-THF-benzCo	2.37	6.29	1.34	0.68	0.03	6.4	0.15	4

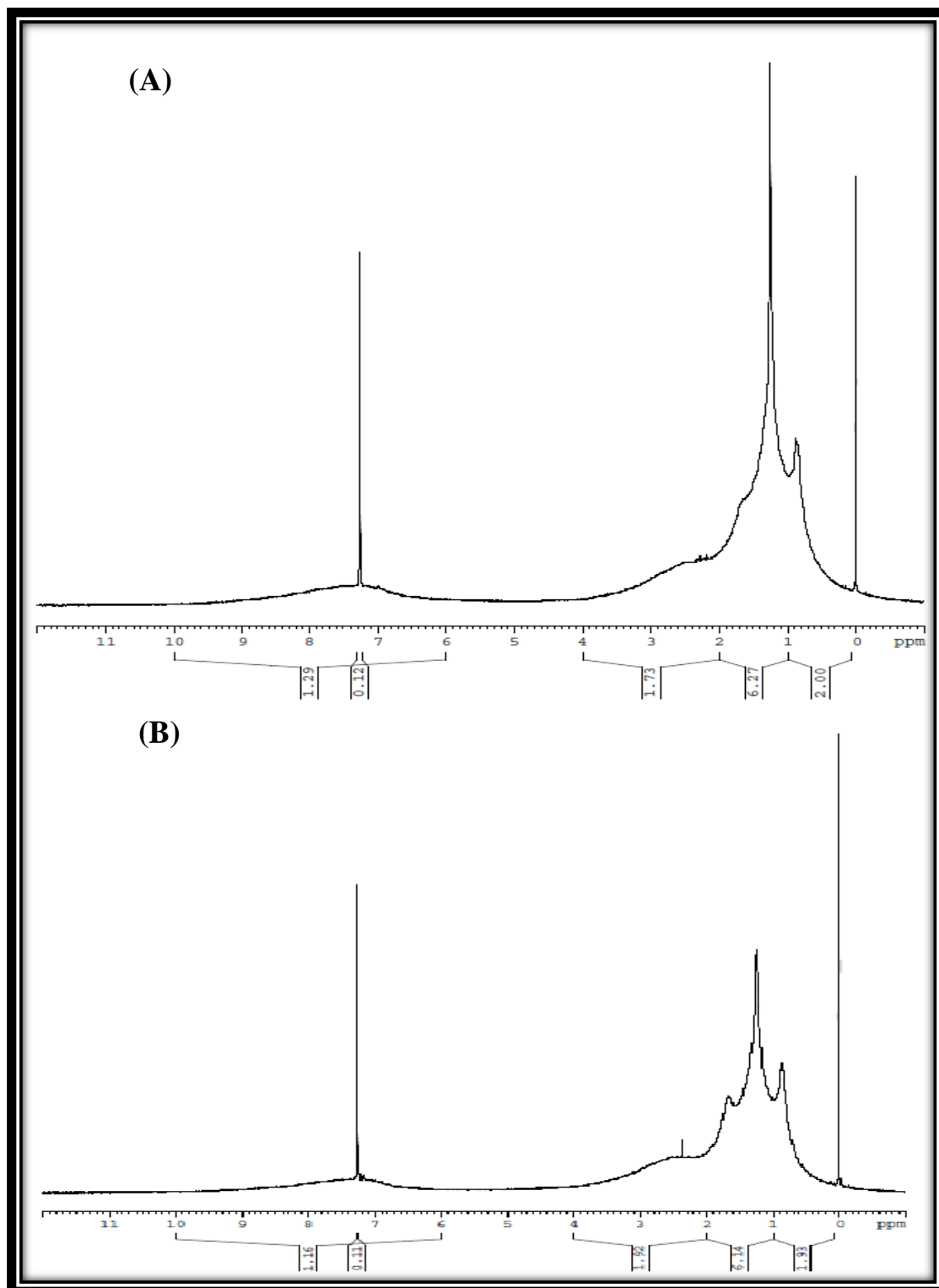
n= aproximado del tamaño de las cadenas carbonadas presentes; \*= protones encontrados en el intervalo de 4 ppm a 6 ppm.

Se encuentra que hay una mayor cantidad de H <sub>$\beta$</sub> , donde ellos se posicionan es el sitio intermedio entre los H <sub>$\alpha$</sub>  y H <sub>$\gamma$</sub> , indicando mayor sustitución (mas no saturación) en los C  $\alpha$  y  $\gamma$ , pudiendo encontrarse ramificaciones en esos sitios, dejando libre los C <sub>$\beta$</sub>  de las estructuras de los asfaltenos, de esta forma habría menor impedimento estérico entre las ramificaciones posicionadas en  $\alpha$  y  $\gamma$ , haciendo más estables las estructuras.

En el caso para los H <sub>$\gamma$</sub>  que hay mayor cantidad que los H <sub>$\alpha$</sub> , se debe a la presencia de ramificaciones de cadena larga, ya que también los C en posición posterior a  $\gamma$  se proyectan en el intervalo entre 0 ppm a 1 ppm, estando presente un porcentaje considerable marcando mayor presencia de H <sub>$\gamma$</sub>  que de H <sub>$\alpha$</sub> , mas no son en gran cantidad, siendo los H <sub>$\beta$</sub>  los de mayor abundancia.

A través de este parámetro se determina mayor porcentaje de protones aromáticos en los asfaltenos de Guafita que en Ayacucho, como se venía describiendo anteriormente. Adicionalmente para Guafita hay una aproximada tendencia a mayor presencia de cadenas de seis carbonos y para Ayacucho de cinco carbonos, las cuales pueden ser: las ramificaciones enlazadas al centro aromático o compuestos atrapados, bien sean lineales o ciclos, esto determinándose a través del “n” calculado. En este

parámetro no difieren en mayor grado, y como es una tendencia aproximada, no marca una diferencia notable entre los asfaltenos de cada uno.



**Figura 28.** Espectros RMN- $^1\text{H}$  de los asfaltenos Asfs de los crudos Guafita (A) y Ayacucho (B).

En el caso de los espectros de los Asfs-THF (ver **Figura 29**), entre los cambios consecuentes esta la aparición de picos a los 3.7 ppm y un cambio entre 1.7 ppm y 1.9

ppm, esto se debe al THF atrapado, ya que el THF en el RMN- $^1\text{H}$  proyecta un triplete a 3.74 ppm generado por sus  $\text{H}_\alpha$  acoplados con los  $\text{H}_\beta$ , mientras que el desdoblamiento de los  $\text{H}_\beta$  también generan un triplete a campos más altos, a 1.85 ppm<sup>25</sup>, quienes son los causantes de ese cambio entre 1.7 ppm y 1.9 ppm.

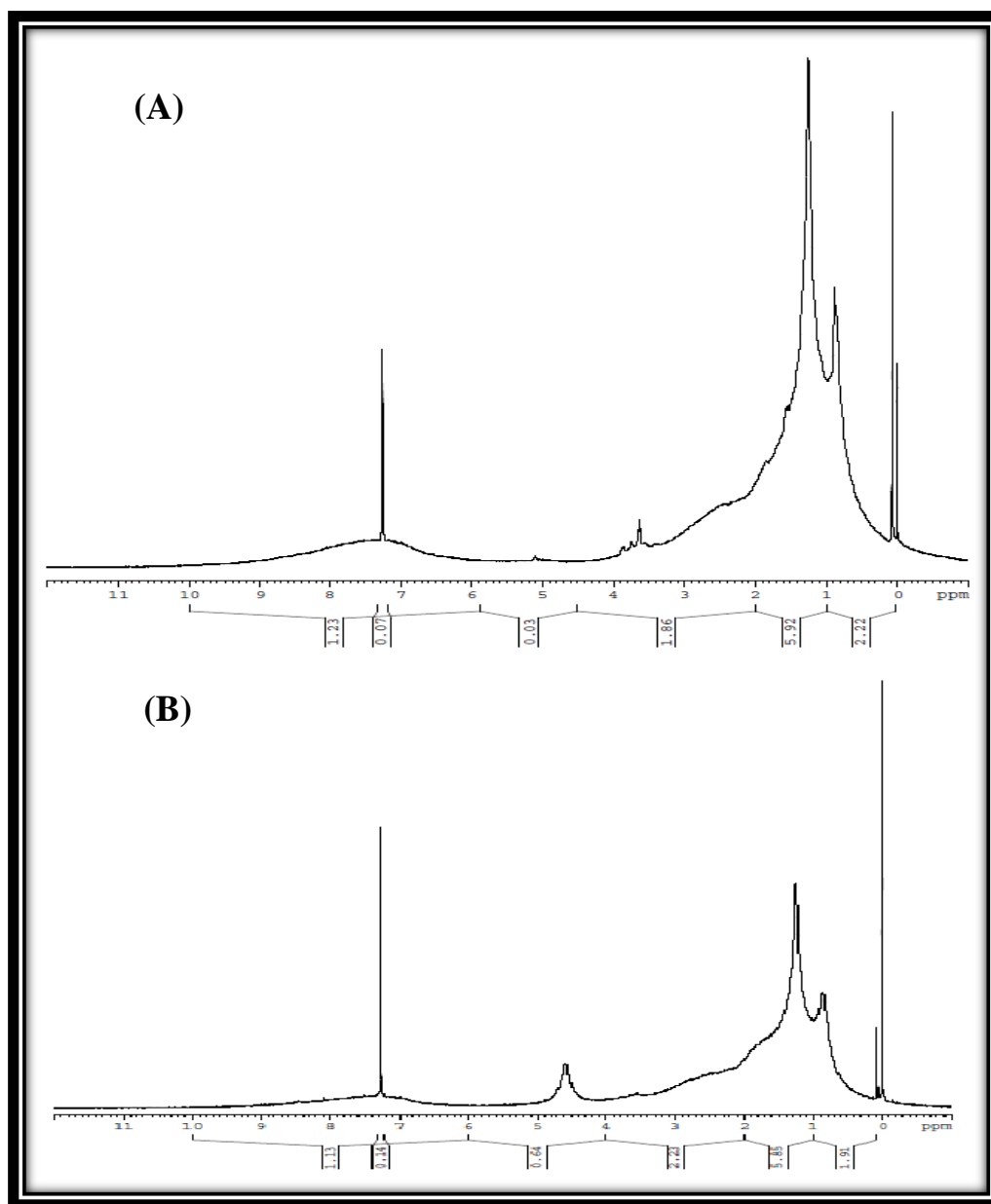
También es señalada la aparición de un pico a los 5.1 ppm en Guafita y 4.6 ppm para Ayacucho, el cual pertenece al H asociado al C que se encuentra enlazado a dos átomos oxígeno del THF-HPO, donde los protones pertenecientes a hidroperóxidos en el carbono alfa que se encuentra enlazado a 2 átomos de oxígeno, se pueden encontrar en el rango de 4 ppm y 6 ppm, esto de acuerdo a investigaciones realizadas en síntesis de hidroperóxidos<sup>36,57,38</sup>, corroborando también con un programa de simulación para predecir espectros RMN- $^1\text{H}$  (ver **Figura 30**). Mostrando que el THF-HPO también se encuentra atrapado en los asfaltenos o quizás sea el único que se encuentra atrapado en los asfaltenos, ya que genera señales en el espectro RMN en los mismos puntos que el THF con distintos acoplamientos entre protones, más el punto ya antes mencionado (ver **Figura 18**).

Ocorre además un incremento en la intensidad y el área abarcada entre 0.9 ppm a 2 ppm, también debido al THF/THF-HPO, ya que es una molécula heterocíclica alifática, generando un aumento también cuantitativo de protones alifáticos. A pesar de la contribución del THF/THF-HPO en esta zona, hay un aumento en los  $\text{H}_\gamma$  para Guafita y una disminución para Ayacucho, se denota una decrecimiento de los  $\text{H}_\beta$  para ambos e inclusive también de los protones aromáticos, indicando la salida de compuestos que se encontraban en la matriz asfáltica que poseían estos tipos de protones, en diferente proporción para ambos.

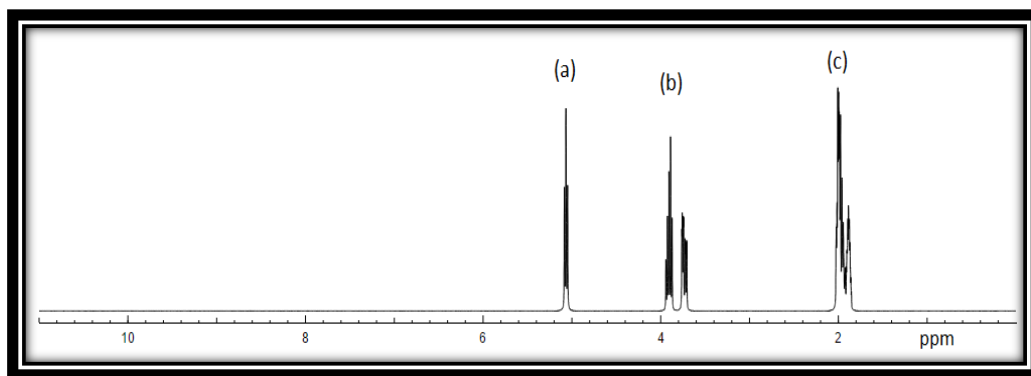
La disminución del porcentaje de protones aromáticos se debe a la oclusión del compuesto alifático antes mencionado, ocurriendo una mayor disminución para Ayacucho, ya que queda mayor cantidad del THF/THF-HPO atrapado en el mismo, pudiendo deberse a una mayor porosidad de los asfaltenos Ayacucho, donde los asfaltenos Asfs-THF resultantes de cada uno, dan indicios de eso, como lo indica la **Tabla 6** de la sección 4.3, viendo que para Guafita el residuo obtenido eran como laminas delgadas, brillantes, mientras que para Ayacucho no eran laminas, eran solidos con un aspecto de espuma.



También hay una disminución de las cadenas carbonadas, para Guafita bajando a 5 carbonos y para Ayacucho a 4 carbonos, cadenas más pequeñas, puede haber una relación entre el tamaño de las cadenas carbonadas y su estabilidad, donde al disminuir las mismas puede desestabilizar el coloide, promoviendo la agregación entre partículas asfálticas, así como se muestra para el umbral de floculación.



**Figura 29.** Espectros RMN-  $^1\text{H}$  de los asfaltenos Asfs-THF de los crudos Guafita (A) y Ayacucho (B).

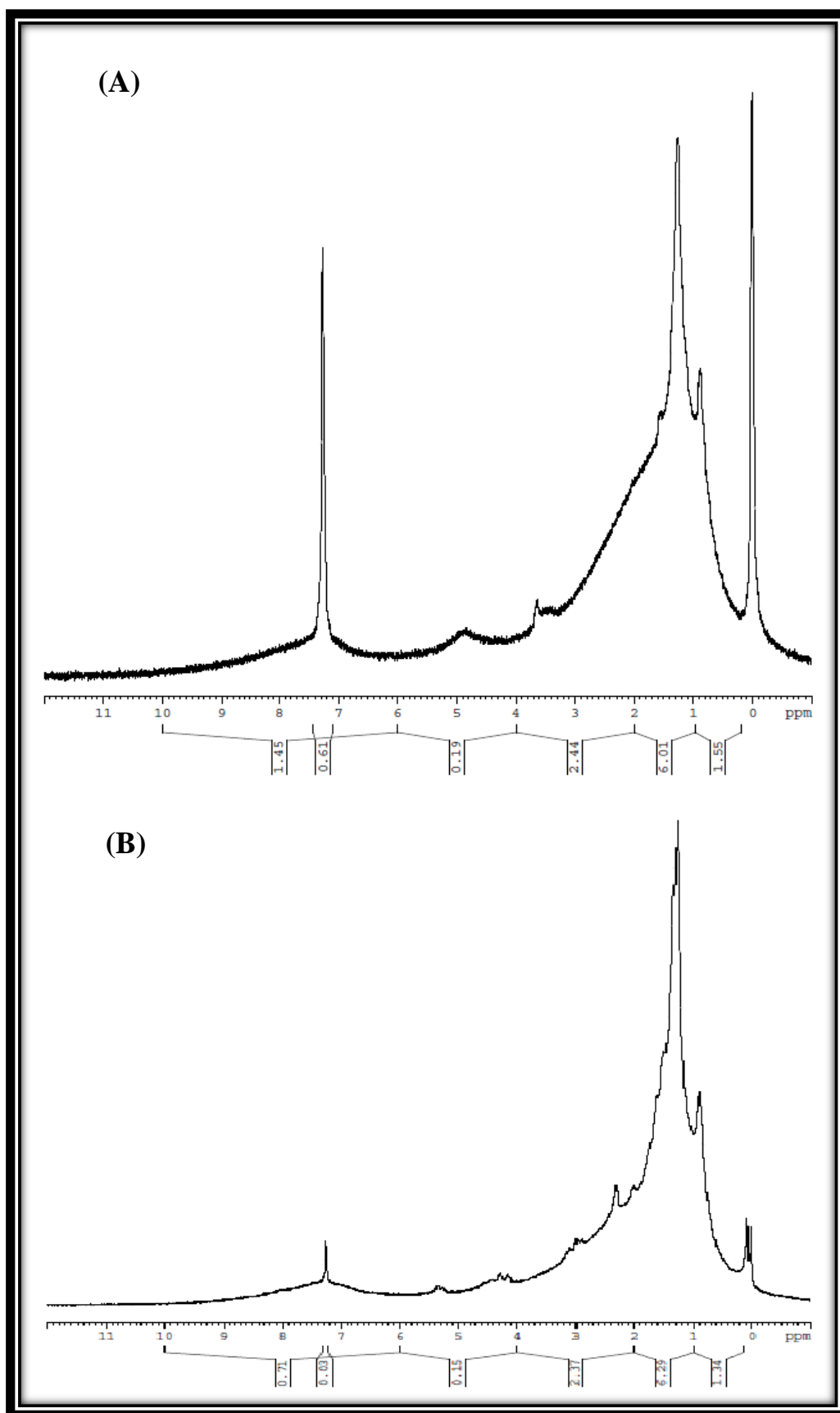


**Figura 30.** Simulación del espectro RMN- $^1\text{H}$  para el THF-HPO<sup>39</sup>.

Para los espectros de los asfaltenos Asfs-THF-benzCo (ver **Figura 31**), se puede observar ensanchamientos de todas las zonas antes mencionadas e interferencia en las mismas, esto ocurre debido a la presencia del Co, el cual es un compuesto ferromagnético, siendo atraído por el campo magnético generado por el equipo RMN, ocasionando interferencia en el espectro, siendo más notable para Guafita, el cual tiene un mayor contenido de Co insertado, trayendo consigo incertidumbre al momento de la integración de las áreas, dificultando la cuantificación en todas las zonas del espectro.

Hay una disminución de los protones aromáticos, ya que si la zona aromática fue atacada por el benzoato de Co, insertándose a la matriz de los asfaltenos través de esa vía, habrá pérdida de protones pertenecientes al centro aromático al llevarse a cabo lo mencionado. Disminuyendo así el porcentaje de protones aromáticos y aumentando la de alifáticos, ya que las saturaciones generadas, convierten a algunos protones aromáticos en  $\text{H}_\alpha$  y  $\text{H}_\beta$ , disminuyendo los  $\text{H}_\gamma$ , ocurriendo para ambos casos.

En cuanto a las cadenas carbonadas, se encontró otra disminución para los asfaltenos Guafita, pasando a 4, hay que recordar que para este espectro hay mayor error de cuantificación, lo que pudo ocasionar el reporte de esta cantidad. Para Ayacucho si se mantiene con las cadenas con cuatro carbonos, solo que esta vez, estos asfaltenos son menos estables en heptol por la inserción del benzoato de cobalto.



**Figura 31.** Espectros RMN- $^1\text{H}$  de los asfaltenos Asfs-THF-benzCo de los crudos Guafita (A) y Ayacucho (B).

#### 4.3.3.5 Descomposición térmica

Los resultados del ensayo de descomposición térmica aparecen en la **Tabla 12**, mostrando las variaciones entre los asfaltenos evaluados.

Inicialmente para los asfaltenos marcados con Asfs, marca para Guafita el requerimiento de una mayor temperatura con respecto al Ayacucho para su descomposición térmica, esto se debe a que los pertenecientes a Guafita son más aromáticos, lo que genera una mayor estabilidad ante la adición de energía, siendo más resistente, descomponiéndose a una temperatura más alta.

**Tabla 12:** Temperaturas de descomposición térmica de los asfaltenos obtenidos.

Crudo	Asfaltenos	Temperatura (°C) $\pm 2$ °C	Observaciones
Ayacucho	Asfs	212	Se comienza a abrillantar
	Asfs-THF	266	Se infla
	Asfs-THF-benzCo	304	Se infla
Guafita	Asfs	260	Se oscurece y luego abrillanta
	Asfs-THF	266	Se infla
	Asfs-THF-benzCo	310	Se va oscureciendo

Para los Asfs-THF, se observa algo interesante, el cual es el aumento en el punto de descomposición térmica con respecto a los asfaltenos Asfs. Indicando que el reflujo con el THF genera cambios a la matriz asfáltica, lo que requeriría de una mayor energía para su descomposición. Pudiendo estar ocurriendo la extracción de compuestos atrapados encontrados en el coloide asfáltico lo cual podrían generar un mejor empaquetamiento entre moléculas de asfaltenos; como también pudiese haber un aumento en su masa molecular debido al THF/THF-HPO atrapado en la matriz<sup>32</sup>.

En los asfaltenos señalados como Asfs-THF-benzCo, para ambos el punto de descomposición térmica es mayor a los asfaltenos Asfs-THF, ya que hay un enlace formado con la molécula del benzoato de Co y los asfaltenos, los cambios generados en la matriz por la inserción, han provocado el requerimiento de una mayor energía para descomponerse. Así como con los Asfs-THF, pudo haber aumentado su masa molecular promedio, teniendo como consecuencia un incremento en su punto de descomposición; entre mayor sea la masa molecular (mayor cantidad de átomos en las moléculas) se requerirá mayor energía para degradarla<sup>32</sup>.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 Conclusiones

- ✓ El porcentaje obtenido de asfaltenos de Guafita es característico de un crudo mediano y los de Ayacucho de un crudo extrapesado.
- ✓ La reacción entre el benzoato de cobalto (II) y los asfaltenos, tuvo como consecuencia la inserción tanto del cobalto como del grupo benzoato en la matriz asfáltica, la reacción fue de alto rendimiento.
- ✓ A través de los espectros FTIR, se observó la presencia de nuevas bandas y desplazamiento de otras bandas presentes, denotando la presencia del Co y el benzoato.
- ✓ El tetrahidrofurano y/o hidroperóxido tetrahidrofurano, quedan atrapados en los agregados de asfaltenos, corroborando su presencia a través del RMN-<sup>1</sup>H.
- ✓ El reflujo con THF hace que los asfaltenos disminuyan en su estabilidad en heptol, su aromaticidad y conductancia; y aumente la relación H/C y el punto de descomposición.
- ✓ La inserción del benzoato de cobalto (II) genera un cambio en el parámetro de solubilidad de los asfaltenos ( $\delta_A$ ), generando un aumento del mismo y al aumentar el  $\delta_A$  puede probarse como un catalizador heterogéneo usando de disolvente al tolueno.
- ✓ La descomposición térmica de los asfaltenos de Guafita requieren de mayor temperatura, que los pertenecientes a Ayacucho.
- ✓ La coloración, el punto de fusión y el estiramiento asimétrico del grupo carbonilo en el espectro FTIR, corrobora al benzoato de cobalto (II) tetrahidratado como producto principal de la síntesis realizada con benzoato de sodio y dicloruro de cobalto hexahidratado.

## 5.2 Recomendaciones

- Utilizar otro disolvente como medio de inserción en el reflujo.
- Realizar pruebas para la detección de formación de peróxidos periódicamente para el THF.
- Calcular la masa molecular promedio de los asfaltenos evaluados.
- Diseñar un experimento para el seguimiento de la inserción del compuesto en el reflujo, a través de la conductancia y mejorar los tiempos de reacción.
- Construir una curva de calibración en base a la cantidad de cobalto y/o benzoato de cobalto insertado, a través de espectros FTIR y/o NIR.
- Determinar los cambios del parámetro de solubilidad de los asfaltenos evaluados aplicando otros disolventes.
- Usar técnicas espectroscópicas más precisas para la cuantificación del cobalto en los asfaltenos en su forma Original, como sería el plasma de acoplamiento inductivo (ICP).
- Verificar el efecto que genera el grupo benzoato sobre los asfaltenos.
- Hacer un modelaje por dinámica molecular entre el tetrahidrofurano, el hidroperóxido tetrahidrofurano y los asfaltenos

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> PDVSA: Faja petrolífera del Orinoco, proyecto de magna reserva (certificación de la FPO), tipos de crudos y glosario petrolero. Consultado en: Abril del 2015. Links: [http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenuprinc.tpl.html&newsid\\_temas=96](http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenuprinc.tpl.html&newsid_temas=96),  
[http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenu.tpl.html&newsid\\_obj\\_id=544&newsid\\_temas=96](http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenu.tpl.html&newsid_obj_id=544&newsid_temas=96),  
[http://www.pdvsa.com/PESP/Pages\\_pesp/aspectostecnicos/produccion/tipos\\_crudos.html](http://www.pdvsa.com/PESP/Pages_pesp/aspectostecnicos/produccion/tipos_crudos.html),  
[http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/glosario/search.tpl.html&newsid\\_temas=51&newsid\\_idterm=2&newsid\\_termino=G&newsid\\_lugar=1](http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/glosario/search.tpl.html&newsid_temas=51&newsid_idterm=2&newsid_termino=G&newsid_lugar=1)
- <sup>2</sup> VENEZUELA\_VERDE: Se acumulan más de 500 millones de toneladas de coque en el criogénico José-Anzoátegui. Consultado en: Abril del 2015. Link: <http://venezuelaverde.com/se-acumulan-mas-de-500-millones-de-toneladas-coque-en-el-criogenico-jose-anzoategui/>
- <sup>3</sup> Chang R. “CHEMISTRY”. Décima edición. Editorial: McGraw-Hill. New York-EE.UU. (2010). Página: 1048.
- <sup>4</sup> Brown, LeMay, Bursten. “QUÍMICA, La ciencia central”. Novena edición. Editorial: PEARSON, Prentice Hall. México (2004). Página: 183.
- <sup>5</sup> VENELOGIA: Tipos de petróleo según grado API (petróleo liviano, mediano y pesado). Consultado en: Abril del 2015. Link: <http://www.venelogia.com/archivos/9589/>
- <sup>6</sup> Delgado J.G. “Cuaderno FIRP S369-A. ASFALTENOS. Composición, agregación, precipitación” Versión #1. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Mérida-Venezuela (2006). Páginas: 1, 3, 5, 15 y 16.
- <sup>7</sup> Sheu Y. E. y Mullins O. “Asphaltenes: fundamental and applications”. Editorial: Springer. Chicago-EE.UU. (1993). Página: 1.

- <sup>8</sup> Mullins O., Sheu Y. E., Hammami A. y Marshall A. "Asphaltenes, heavy oils, and petreolomics". Editorial: Springer. New York-EE.UU., (2007). Páginas: 1, 2, 6, 13, 14.
- <sup>9</sup> Delgado J.G. "Cuaderno FIRP S368-NT. PRECIPITACION DE ASFALTENOS" Versión #2. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Mérida-Venezuela (2015). Páginas: 1, 2, 3.
- <sup>10</sup> House J. E. "Inorganic Chemistry". Editorial: Academic Press-Elsevier. San Diego-California EE.UU. (2008). Página: 805.
- <sup>11</sup> C. Yin, X. Tan, K. Müllen, J. Stryker and M. Gray. "Associative  $\pi$ - $\pi$  Interactions of Condensed Aromatic Compounds with Vanadyl or Nickel Porphyrin Complexes Are Not Observed in the Organic Phase". Departments of Chemical and Materials Engineering, and Chemistry, University of Alberta, Canada, y Max Planck Institut für Polymer forschung, Alemania, (2008).
- <sup>12</sup> Y. Shiraishi, T. Hirai and I. Komasaawa. "A Novel Demetalation Process for Vanadyl- and Nickel porphyrins from Petroleum Residue by Photochemical Reaction and Liquid-Liquid Extraction". Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering Science, and Research Center for Photoenergetics of Organic Materials, Osaka University, Toyonaka-Japan. (2000).
- <sup>13</sup> Alvarado R.J.G. "EL PETROLEO: QUIMICA Y PRODUCTOS". Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Páginas: 3, 8.
- <sup>14</sup> Wilkinson G. y Cotton F.A. "Química Inorgánica Avanzada". Editorial Limusa. México. (2008). Página: 894.
- <sup>15</sup> Housecroft C.E., Sharpe A.G. "Química Inorgánica". Editorial: Pearson-Prentice Hall. Reino Unido (2006). Páginas: 288, 627 y 839.
- <sup>16</sup> Azuaje N. y Lobo A. "Análisis estructural de los asfaltenos modificados del crudo Carabobo en reacciones de hidrotratamiento". Tesis de Pregrado, Universidad de Carabobo. Carabobo-Venezuela (2007).



- <sup>17</sup> A. Siqueira, E. Ionashiro, C. de Carvalho, G. Bannach, E. Rodrigues y M. Ionashiro. "Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of benzoates with some bivalent transition metal ions". Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara - SP, Brazil. (2007).
- <sup>18</sup> Labrador H. "Análisis de Azufre y Metales Traza en Crudos y sus Fracciones (Maltenos y Asfaltenos). Área de Zuata, Faja Petrolífera del Orinoco". Trabajo de Ascenso, Facultad experimental de Ciencia y Tecnología, Universidad de Carabobo, Carabobo-Venezuela. (1997). Páginas: 29 y 30.
- <sup>19</sup> Cobalt (II) benzoate. Consultado el 24 de enero del 2016. Link: [http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB1727681.htm](http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1727681.htm).
- <sup>20</sup> Cobalt \_facts\_chemicals. Consultado el 24 de enero del 2016. Link: [http://www.thecdi.com/cdi/images/documents/facts/COBALT\\_FACTS-Chemicals.pdf](http://www.thecdi.com/cdi/images/documents/facts/COBALT_FACTS-Chemicals.pdf)
- <sup>21</sup> Gilbert J, Martin S. "Experimental Organic Chemistry". 5ta edición. Editorial Brooks/Cole. EE.UU. (2011).
- <sup>22</sup> Stuart B. "INFRARED SPECTROSCOPY: FUNDAMENTALS AND APLICATIONS". Editorial: WILEY. USA (2004). Páginas: 74, 79,
- <sup>23</sup> Workman J. JR. "HANDBOOK OF ORGANIC COMPOUNDS 1". New York. (1999). Páginas: 245-248.
- <sup>24</sup> Nakamoto K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B". 6ta edición. Editorial: WILEY. EE.UU. (2009). Páginas: 1, 2, 23, 24, 64, 109, 175, 278, 279, 283.
- <sup>25</sup> Pretsch E., Bühlmann P., Badertscher M. "Structure Determination of Organic Compounds". 4ta edición. Editorial: Springer. Berlín; (2009). Páginas: 116, 120, 132.
- <sup>26</sup> Garcia V. y Lopez F. "Evaluación del efecto de las reacciones de hidrotratamiento con inserción de hierro en las propiedades de la macromolécula de los asfaltenos obtenidos de distintos yacimientos". Tesis de Pregrado, Universidad de Carabobo. Carabobo-Venezuela (2015).

- <sup>27</sup> The Perkin-Elmer Corporation “Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy”. EE.UU. (1996)
- <sup>28</sup> SHIMADZU CORPORATION “VALIDATION SOFTWARE INSTRUCTION MANUAL SHIMADZU FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROPHOTOMETER”, Japón. (2007)
- <sup>29</sup> Lovey D. A., Romero R.H. “Conductancia y estructura electrónica de moléculas orgánicas conjugadas”. Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica, CONICET, Argentina. (2012)
- <sup>30</sup> Fichas Internacionales de Seguridad Química, “TETRAHIDROFURANO”. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo. España. (2005)
- <sup>31</sup> Lucht, B.L.; Collum, D.B. (1999). "Lithium Hexamethyldisilazide: A View of Lithium Ion Solvation through a Glass-BottomBoat". New York. (1999)
- <sup>32</sup> Wade Jr. L. G. “Química Orgánica”. 5ta edición. Editorial: PEARSON-Prentice Hall. Madrid. (2004). Páginas: 62, 63, 232, 494, 499, 504, 505, y 707.
- <sup>33</sup> Matsubara H., Suzuki S., Hirano S. “An ab initio and DFT study of the autoxidation of THF and THP”. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka, Japan. (2015).
- <sup>34</sup> Silverstein R. M., Webster F. X. “Spectrometric Identification of Organic Compounds”. 6ta edición. Editorial WILEY. (1997). Páginas: 83-87.
- <sup>35</sup> D. M. P. Mingos “Essential Trends in Inorganic Chemistry”. EE.UU.; 1era edición. Oxford University Press, (1998). Páginas: 107, 287 y 295.
- <sup>36</sup> Díaz M., Gavín J. y Andrade J. “Structural characterization by Nuclear Magnetic Resonance of ozonized triolein”. University of the Laguna, Tenerife, Spain y Federal University of Bahia, Salvador de Bahia, Brazil. (2008)
- <sup>37</sup> Ledea O., Diaz M., Molerio J., Jardines D., Rosado A. y Correa T. “<sup>1</sup>H-NMR Spectroscopy Study of Oleic Acid and Methyl Oleate Ozonation in different reaction conditions” Centro de Investigaciones del Ozono, Ciudad de la Habana, Cuba. (2001)

<sup>38</sup> Betterton, E. A. and Hoffmann, M. R. "Henry law constants of some environmentally important aldehydes". Environ. Sci. Technol. (1988)

<sup>39</sup> NMRDB: Predicción de RMN-<sup>1</sup>H. Consultado en junio 20 del 2016. Link: [http://www.nmrdb.org/new\\_predictor/index.shtml?v=v2.56.0](http://www.nmrdb.org/new_predictor/index.shtml?v=v2.56.0)

## APÉNDICE

**Tabla 1A:** Extracción de los asfaltenos de los crudos Guafita y Ayacucho.

Crudo	Volumen de crudo tomado (mL)	Masa de crudo tomada (g)	Asfaltenos extraídos (g)	% de Asfaltenos precipitados $\pm 1\%$
Guafita	50	43,9903	1,1671	3
Ayacucho	100	101,8254	13.2373	13

**\*Guafita**

$$* \% \text{ de asfaltenos extraídos} = \frac{1.1671}{43,9903} \times 100 = \boxed{3 \% m/m}$$

**\*Ayacucho**

$$* \% \text{ de asfaltenos extraídos} = \frac{13,2373}{101,8254} \times 100 = \boxed{13 \% m/m}$$

**Tabla 2A:** Precursores y productos para la síntesis del benzoato de Co.

Compuesto	% Pureza	Masa añadida (g)	Agua destilada añadida (mL)	Etanol añadido (mL)	Masa teórica de producto obtenido (g)	Masa de producto obtenido (g)	% Rendimiento
Benzoato de sodio	99	4,0070	30	30	-	-	
Cloruro de cobalto (II) hexahidratado	98	1,7117	5				
Benzoato de Co	-	-	-	-	2,6314	2,1647	82

Haciendo uso de la reacción mostrada en la **Figura 11**, se calcula el valor de la masa teórica a continuación:

$$* 1.7117 \text{ g de [B]} \times \frac{98}{100} \times \frac{1 \text{ mol de [B]}}{237.93 \text{ g de [B]}} \times \frac{1 \text{ mol de [C]}}{1 \text{ mol de [B]}} \times \frac{373.23 \text{ g de [C]}}{1 \text{ mol de [C]}} = \boxed{2.6314 \text{ g teóricos de [C]}}$$

$$* \% \text{ Rendimiento} = \frac{2.1647 \text{ g}}{2.6314 \text{ g}} \times 100 = \boxed{82 \% m/m}$$

**Tabla 3A:** Adición del benzoato de cobalto (II) tetrahidratado a los asfaltos Guafita y Ayacucho.

Crudo	Asfaltos	Masa inicial (g)	Benzoato de Co añadido (g)	Masa final (g)
Ayacucho	Asfs	-	-	-
	Asfs-THF	1,0032	-	1,1125
	Asfs-THF-benzCo	0,8205	0,1018	1,0277
Guafita	Asfs	-	-	-
	Asfs-THF	0,2077	-	0,1625
	Asfs-THF-benzCo	0,2044	0,2016	0,3070

Haciendo uso de la reacción mostrada en la **Figura 14**, asumiendo una masa molecular para [B] de 1000 g/mol y para [C] 1301.16 g/mol, se calcula el rendimiento de la reacción a continuación:

- **Ayacucho**

$$* 0.8205 \text{ g de [B]} \times \frac{1 \text{ mol de [B]}}{1000 \text{ g de [B]}} \times \frac{1 \text{ mol de [C]}}{1 \text{ mol de [B]}} \times \frac{1301.16 \text{ g de [C]}}{1 \text{ mol de [C]}} =$$

$$= 1.0676 \text{ g teóricos de [C]}$$

$$* \% \text{ Rendimiento} = \frac{1.0277 \text{ g}}{1.0676 \text{ g}} \times 100 = \boxed{96\% \text{ m/m}}$$

- **Guafita**

$$* 0.2044 \text{ g de [B]} \times \frac{1 \text{ mol de [B]}}{1000 \text{ g de [B]}} \times \frac{1 \text{ mol de [C]}}{1 \text{ mol de [B]}} \times \frac{1301.16 \text{ g de [C]}}{1 \text{ mol de [C]}} =$$

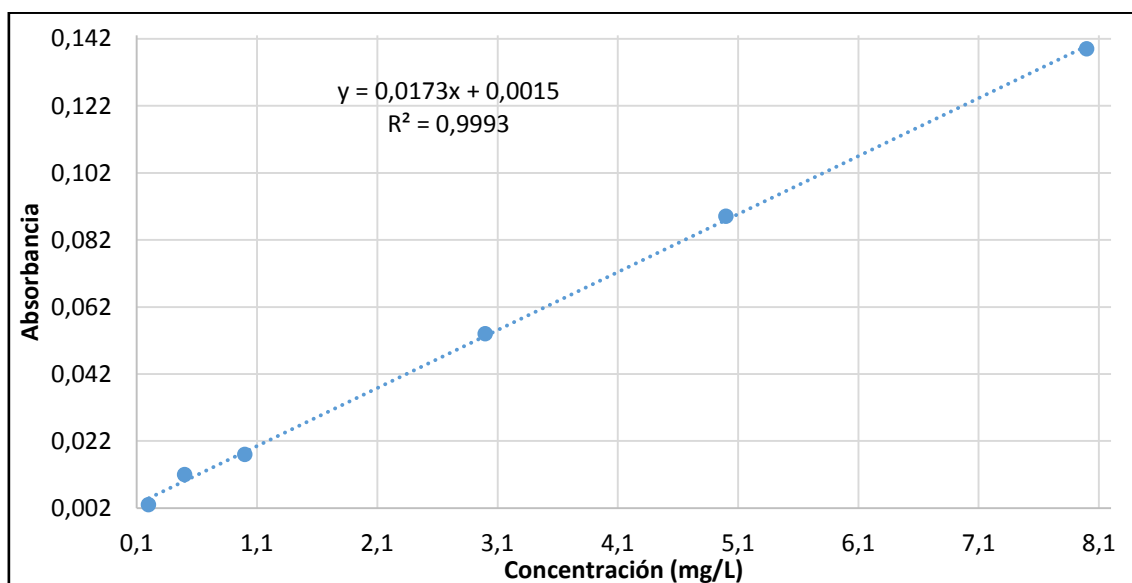
$$= 0.2660 \text{ g teóricos de [C]}$$

$$* \% \text{ Rendimiento} = \frac{0.3070 \text{ g}}{0.2660 \text{ g}} \times 100 = \boxed{115\% \text{ m/m}}$$

**Tabla 4A:** Cobalto presente en los asfaltenos Asfs y Asfs-THF-benzCo de los crudos Guafita y Ayacucho.

Tipos de muestras	Muestra (mg/L)	Abs promedio $\pm 0.002$	Concentración reportada por el equipo (mg/L) $\pm 0.0289$	Concentración real (mg/kg de asfaltenos)* $\pm \Delta E$	Límite de detección	
					Abs	mg/L
Blanco	0	-0,002	-	-	0.026	1.42
Curva de calibración	0,2	0,003				
	0,5	0,012				
	1,0	0,018				
	3,0	0,054				
	5,0	0,089				
	8,0	0,139				
Asfaltenos	AD <sub>(0)</sub>	-0,004	-	N.D.		
	Ayacucho	0,002	0,1196	55,8 $\pm$ 13.5		
	A <sub>D1</sub>	0,007	0,3729	2174 $\pm$ 168		
	A <sub>2D2</sub>	0,010	0,5134	1541 $\pm$ 87		
	GD <sub>(0)</sub>	-0,003	-	N.D.		
	Guafita	0.005	0.2492	61.6 $\pm$ 7.2		
	G <sub>D1</sub>	0.020	1.0440	10697 $\pm$ 148		
	G <sub>2D2</sub>	0.031	1.6791	8560 $\pm$ 147		

Abs = Absorbancia; \* = Aplicando el factor de dilución;  $\Delta E$  = incertidumbre; N.D. = No Detectable; A<sub>D1</sub> y G<sub>D1</sub>: son 1 mL de los asfaltenos Asfs-THF-benzCo (1era fracción sometida al proceso de digestión), diluido hasta 25 mL; A<sub>2D2</sub> y G<sub>2D2</sub>: son 2 mL de los asfaltenos Asfs-THF-benzCo (2da fracción sometida al proceso de digestión), diluido hasta 25 mL; AD<sub>(0)</sub> y GD<sub>(0)</sub> son 1 mL de las disoluciones de Guafita y Ayacucho sin modificar.



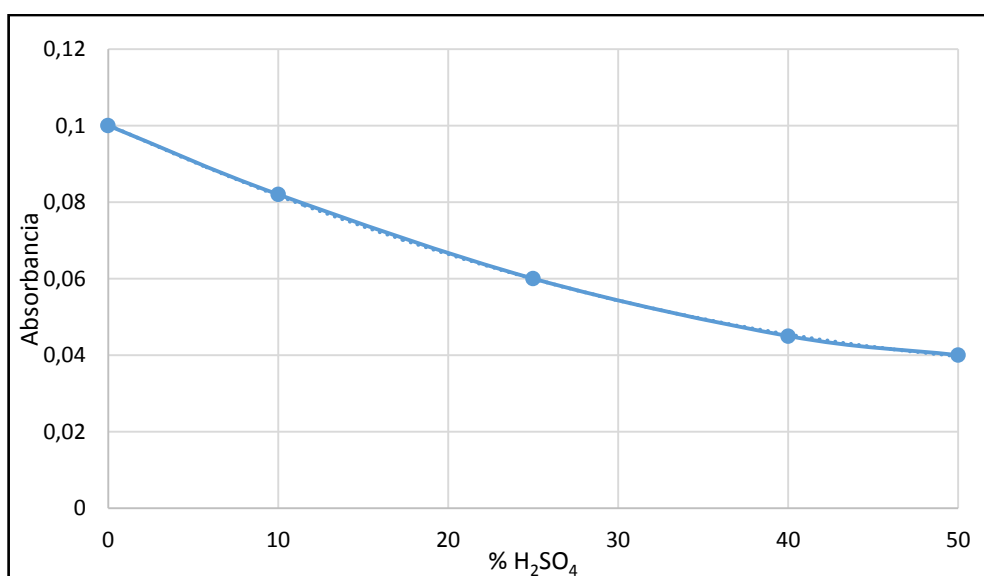
**Figura 1A.** Curva de calibración del Co.

La primera observación de los resultados, es la utilización de la muestra en su forma diluida. Esto se debe a la mezcla acida utilizada para el proceso de digestión, la cual contiene  $H_2SO_4$ , la presencia de este acido va aumentando la viscosidad de la disolución, disminuyendo la velocidad de aspiración de ella y una fracción menor llega a la llama, produciéndose una absorbancia menor de la muestra<sup>27</sup>. Usando entonces una dilución de 1 o 2 mL de muestra, llevándola hasta 25 mL con agua destilada, de manera que las viscosidades fueran lo más parecida a la de los patrones.

Las mediciones de Co a los asfaltenos puros sin modificar diluidos ( $AD_{(0)}$  y  $GD_{(0)}$ ), no fueron detectadas por el equipo, pero si al medirlas directamente, teniendo como resultados para los asfaltenos de Ayacucho 56 mg de Co por kg de asfaltenos y para Guafita 62 mg por kg de asfaltenos, pero con un porcentaje aproximado de  $H_2SO_4$  30 %, entonces haciendo uso de la **Figura 2A**, la cual muestra una disminución de la absorbancia reportada de una muestra problema por el aumento de viscosidad generada por la adición de  $H_2SO_4$  cuya curva tiene una tendencia lineal exponencial, determinada con un programa estadístico, siendo la ecuación (4) la correspondiente a su tendencia, mostrada a continuación:

$$Y = 0.0985e^{-0.019x} \quad (4)$$

Calculando que para un 30 % de  $H_2SO_4$ , la disminución aproximada de absorbancia seria de hasta un 44 %. Hay que connotar que se desconocen todos los detalles de este experimento realizado por Perkin-Elmer®.



**Figura 2A.** Porcentaje de ácido sulfúrico agregado vs absorbancia<sup>27</sup>

El motivo de adjuntar esto, es para indicar que la concentración de Co en los asfaltenos sin modificar, es más alta que la reportada en este trabajo, disminuyendo parte de la absorbancia reportada debido a ese aumento de viscosidad.

Hay que tomar en cuenta dos cosas más: el límite de detección del instrumento para el Co a una longitud de onda de 240.7 nm ( $LDD_1$ ) y el del método de acuerdo a mi curva de calibración ( $LDD_2$ ), siendo 0.03 mg/L (0.001 en absorbancia)<sup>28</sup> y 1.42 mg/L correspondientemente. De acuerdo a  $LDD_1$ , todas las cantidades detectadas por el equipo estaban dentro del rango del equipo a una longitud de onda de 240.7 nm, en el caso para  $LDD_2$ , si muestra un valor más alto a la mayoría de los valores reportados de las muestras problema, indicando que las mismas son un poco más afectadas por el ruido, con excepción de  $G_D$ , la cual se encuentra por encima de los valores limitantes.

Aun así, se toma como base esta data, teniendo una aproximación del Co presente originalmente y una vez modificado con el benzoato de cobalto (II).

- **Ayacucho**

\* Ayacucho Asfs

\*  $0.1196 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL} \times (1 \text{ L}/1000 \text{ mL}) = 0.00598 \text{ mg de Co}$

\*  $0.00598 \text{ mg de Co} / 0.0001072 \text{ kg de asfaltenos} = \boxed{55.8 \text{ mg de Co/ kg de asfaltenos}}$

\* Ayacucho Asfs-THF-benzCo diluido

\*  $A_{D1}$

\*  $0.3729 \text{ mg/L} \times 25 \text{ mL} = X(\text{mg/L}) \times 1 \text{ mL}$

\*  $X(\text{mg/L}) = 9.3225 \text{ mg/L}$

\*  $9.3225 \text{ mg/L} \times 25 \text{ mL} \times (1\text{L}/1000\text{mL}) = 0.2331 \text{ mg de Co}$

\*  $0.2331 \text{ mg de Co} / 0.0001072 \text{ kg de Asf modificado} =$

$= \boxed{2174 \text{ mg de Co/ kg de asfalteno modificado}}$

\*  $A_{2D2}$

\*  $0.5134 \text{ mg/L} \times 25 \text{ mL} = X(\text{mg/L}) \times 2 \text{ mL}$

\*  $X(\text{mg/L}) = 6.4175 \text{ mg/L}$

\*  $6.4175 \text{ mg/L} \times 25 \text{ mL} \times (1\text{L}/1000\text{mL}) = 0.1604 \text{ mg de Co}$



\* 0.1604 mg de Co/0.0001041 kg de Asf modificado =

$$= \boxed{1541 \text{ mg de Co/ kg de asfalto modificado}}$$

Se promedian los valores obtenidos para los que contenían asfaltos modificados dando como resultado:

$$\text{Promedio} = (2174+1541)/2 = \boxed{1858 \text{ mg / L}}$$

- **Guafita**

\*Guafita Asfs

\* 0.2492 mg/L X 25 mL X (1 L/1000 mL) = 0.00623 mg de Co

\* 0.00623 mg de Co/0.0001011 kg de asfaltos =  $\boxed{62 \text{ mg de Co/ kg de asfaltos}}$

\*Guafita Asfs-THF-benzCo diluido

\*G<sub>D1</sub>

\* 1.0440 mg/L X 25 mL =  $X(\text{mg/L})$  X 1 mL

\*  $X(\text{mg/L}) = 26.1 \text{ mg/L}$

\* 26.1 mg/L X 25 mL X (1L/1000mL) = 1.3061 mg de Co

\* 0.6525 mg de Co/0.0000610 kg de Asfs-THF-benzCo =

$$= \boxed{10697 \text{ mg de Co/ kg de Asfs-THF-benzCo}}$$

\*G<sub>2D2</sub>

\* 1.6791 mg/L X 25 mL =  $X(\text{mg/L})$  X 2 mL

\*  $X(\text{mg/L}) = 20.9887 \text{ mg/L}$

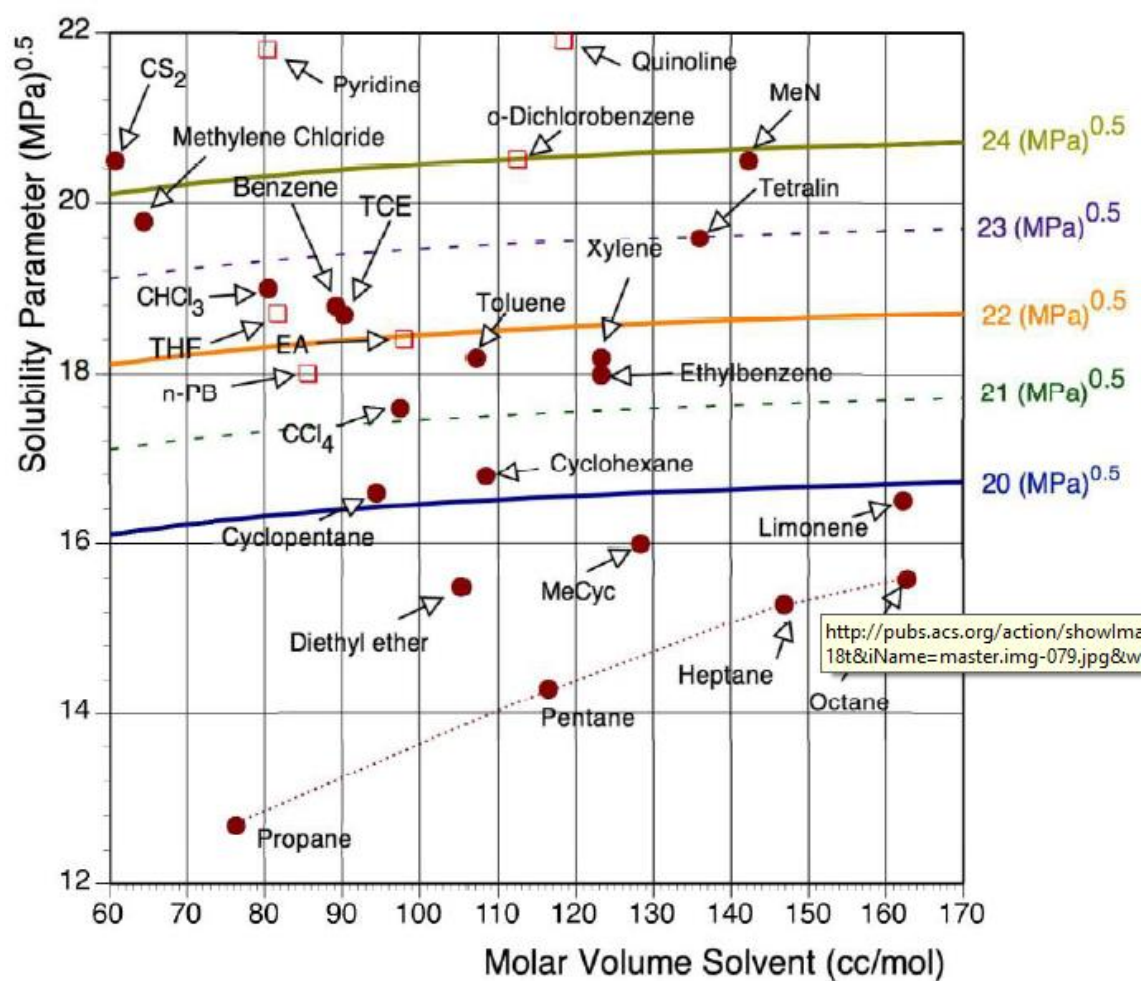
\* 20.9887mg/L X 25 mL X (1L/1000mL) = 0.5247 mg de Co

\* 0.5247 mg de Co/0.0000613 kg de Asfs-THF-benzCo =

$$= \boxed{8560 \text{ mg de Co/ kg de Asfs-THF-benzCo}}$$

Se promedian los valores obtenidos para los que contenían asfaltos modificados dando como resultado:

$$\text{Promedio} = (10697+8560)/2 = \boxed{9628 \text{ mg / L}}$$



**Figura 3A.** Grafico del parámetro de solubilidad de varios solventes vs. sus volúmenes molares. Los valores del parámetro de solubilidad para disolventes no-polares y débilmente polares son identificados con un círculo lleno, para los disolventes polares con cuadrados abiertos. Curvas calculadas para cuatro valores diferentes de  $\delta_A$  entre  $20 \text{ MPa}^{0.5}$  y  $24 \text{ MPa}^{0.5}$  calculado en función del volumen molar del solvente<sup>31</sup>.